ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

25. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN"
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

FÜNFUNDZWANZIGSTER BAND

Mit 79 Textfiguren

(Ausgegeben Juni—August 1924)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN AKT.-GES. BRAUNSCHWEIG
UND
JULIUS SPRINGER BERLIN

1924

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Seite

J. Frenkel, Beitrag zur elektrischen Theorie der festen Körper. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. April 1924) 1

I. Obreimow und L. Schubnikow, Eine Methode zur Herstellung einkristalliger Metalle. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1924) 31

Géza Schay, Zur Quantentheorie der einatomigen idealen Gase. (Eingegangen am 18. April 1924) 37

Rudolf Brenneke, Die Verdienste Leonhard Eulers um den Potentialbegriff. (Eingegangen am 23. April 1924) 42

A. Landé, Die absoluten Intervalle der optischen Dubletts und Tripletts. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. April 1924) 46

Albrecht Kussmann, Bestimmung der Konstanten σ des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1924) 58

D. Coster, Über die Absorptionsspektren im Röntgengebiet. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1924) 83

Fritz Weigert und Gerhard Käppler, Polarisierte Fluoreszenz in Farbstofflösungen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1924) 99

H. W. Gonell, Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. III. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1924) 118

N. Gudris und L. Kulikowa, Die Verdampfung kleiner Wassertropfen. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1924) 121

Witold Jazyna, Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme c_v, der inneren Energie U und der Zustandsgleichung der Körper auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 5. Mai 1924) 133

Otto Oldenberg, Über Elementarvorgänge bei Ausstrahlung der Jodbanden. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1924) 136

Franz Simon und Clara von Simson, Die Kristallstruktur des Argons. (Eingegangen am 10. Mai 1924) 160

Hilde Gieseler und Walter Grotrian, Zur Struktur des Eisenspektrums. (Eingegangen am 11. Mai 1924) 165

Erwin Schrödinger, Bemerkung zu zwei Arbeiten des Herrn Elemér Császár über Strahlungstheorie u. spezifische Wärmen. (Eingegangen am 20. Mai 1924) 173

W. Heisenberg, Bemerkung zu einer Arbeit von F. v. Wiśniewski: „Zur Theorie des Heliums". (Eingegangen am 21. Mai 1924) 175

G. Hoffmann, Über die Messung schwacher Radioaktivitäten und über die Radioaktivität der Alkalien und einiger anderer Substanzen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1924) 177

Seite

M. Blau und K. Altenburger, Über eine Methode zur Bestimmung des Streukoeffizienten und des reinen Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen. [Aus dem Universitäts-Institut für physikalische Grundlagen der Medizin (Oswalt-Stiftung), Frankfurt a. M.] Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1924) 200

Otto Feussner, Bohrsche Atomtheorie und elektrische Leitfähigkeit. (Vorläufige Mitteilung.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1924) 215

Otto Blüh, Die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 13. Mai 1924) 220

G. v. Gleich, Zur Kritik der Relativitätstheorie vom mathematisch-physikalischen Standpunkt aus. (Eingegangen am 16. Mai 1924) 230

P. Lindau, Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn. (Erste Mitteilung.) (Eingegangen am 26. Mai 1924) 247

K. Försterling, Über eine Erweiterung der Adiabatenhypothese. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1924) 253

Adolf Smekal, Zur Quantentheorie der radioaktiven Zerfallsvorgänge. (Eingegangen am 16. Mai 1924) 265

A. Landé und W. Heisenberg, Termstruktur der Multipletts höherer Stufe. (Eingegangen am 18. Mai 1924) 279

J. Chariton und N. Semenoff, Über die kritische Temperatur bei der Kondensation von Metalldämpfen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1924) 287

A. Petrikaln, Über die Chemilumineszenz des Jodids der Millonschen Base. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1924) 292

W. Lenz, Einige korrespondenzmäßige Betrachtungen. (Eingegangen am 28. Mai 1924) 299

J. Franck, Zur Frage nach der Ionisierungsspannung positiver Ionen. (Eingegangen am 4. Juni 1924) 312

O. Hassel und H. Mark, Über die Kristallstruktur des Graphits. I. Mitteilung. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.) Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1924) 317

D. B Deodhar, Uber das Leuchten der Vakuumröhren in der Nähe eines Funkeninduktors. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1924) 338

H. Gieseler und W. Grotrian, Die Absorptionsspektren von Vanadium, Titan und Scandium. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1924) 342

E. Gaviola und Peter Pringsheim, Über die Polarisation der Natrium-Resonanzstrahlung in magnetischen Feldern. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1924) 367

Hans Bartels, Das Spektrum des Natriumvakuumbogens. I. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1924) 378

Autorenregister 402

Register für Band 21 bis 25 404

Beitrag zur elektrischen Theorie der festen Körper.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. April 1924.)

Zusammenfassung. Das elektrische Potential eines Atoms (oder Moleküls) und die gegenseitige potentielle Energie zweier solcher Systeme werden nach negativen Potenzen ihres Abstandes entwickelt, mit Koeffizienten (Kugelfunktionen), deren Parameter die „elektrischen Momente" dieser Systeme sind (§ 1 und 2). Es wird gezeigt (§ 3), daß im Falle gleicher Atome konstante Phasendifferenzen eine fundamentale Rolle für deren Bildung spielen müssen und daß solche Phasenrelationen auch im Falle verschiedener Atome durch eine gegenseitige „Synchronisation" der äußeren Elektronen stattfinden können. Auf Grund dieser Prinzipien und Landés vereinfachten Würfelmodells des Kohlenstoffatoms ist die Gittertheorie vom Diamanten entwickelt (§ 4, 5, 6, 7), indem nicht nur die Gitterkonstanten (Dimension, Energie, Kompressibilität), sondern auch der Gittertypus festgestellt werden kann. Dieselbe Methode wird auf die einfachste heteropolare Verbindung (vom Steinsalztypus) angewandt (§ 8, 9), wobei aber die Resultate quantitativ nicht zutreffend herauskommen.

I. Teil. Allgemeine Prinzipien.

§ 1. Das Potential eines Systems elektrisch geladener Teilchen, die in einer Kugelfläche vom Radius (a) eingeschlossen sind, kann, wie bekannt, in eine Reihe nach den reziproken Potenzen der Entfernung (r) entwickelt werden, indem die Koeffizienten eines jeden Reihenglieds als „Kugelfunktionen" der entsprechenden Ordnung bezeichnet werden (die Entfernung r, die größer als a angenommen wird, wird vom Zentrum der Kugelfläche gemessen). Zunächst wollen wir zeigen, daß diese Reihenentwicklung aus dem Taylorschen Lehrsatze abgeleitet werden kann, und zwar zugleich in einer Weise, die direkt die Abhängigkeit dieser Koeffizienten von der Konfiguration des Systems angibt (d. h. von der Verteilungsart der Teilchen, aus denen es aufgebaut ist). Dieser Umstand ist von größter Bedeutung für die Erforschung der wechselseitigen Kräfte, die zwischen Atomen, Molekeln und anderen Systemen, welche in sich schnell bewegende Ladungen enthalten, herrschen.

Bezeichnen wir mit O das Zentrum des Systems S (d. h. der das System einschließenden Kugelfläche), mit O' den außerhalb der Kugel-

fläche gelegenen Punkt, für den eben das Potential φ berechnet werden soll. Dies Potential ist eine Summe von einzelnen $\varphi_P = \frac{\varepsilon_P}{PO'}$, entsprechend den einzelnen Teilchen (P). Drücken wir die Koordinaten der Punkte O, P und O' in einem beliebigen rechtwinkligen Koordinatensystem $X_1 X_2 X_3$ entsprechend durch x_i, $x_i + \xi_i$ und x_i' aus (wobei $i = 1, 2, 3$), so haben wir

$$PO' = \sqrt{\sum_i (x_i + \xi_i - x_i')^2}.$$

Also nach dem Taylorschen Lehrsatze

$$\frac{1}{PO'} = \frac{1}{r} + \sum_i \frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_i}\xi_i + \frac{1}{2!}\sum_{i,k}\frac{\partial^2\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_i \partial x_k}\xi_i\xi_k + \frac{1}{3!}\sum_{i,k,l}\frac{\partial^3\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_i \partial x_k \partial x_l}\xi_i\xi_k\xi_l + \cdots$$

oder

$$\frac{1}{PO'} = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{n_1+n_2+n_3=n}\frac{\xi_1^{n_1}\xi_2^{n_2}\xi_3^{n_3}}{n_1!\,n_2!\,n_3!}\frac{\partial^n\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_1^{n_1}\partial x_2^{n_2}\partial x_3^{n_3}},$$

wo

$$r = \sqrt{\sum_i (x_i - x_i')^2}$$

die Entfernung OO' bedeutet.

Setzen wir voraus

$$e = S\varepsilon, \quad e_i = S\varepsilon\xi_i, \quad e_{ik} = S\varepsilon\xi_i\xi_k, \quad e_{ikl} = S\varepsilon\xi_i\xi_k\xi_l \tag{1}$$

oder

$$e(n_1, n_2, n_3) = S\varepsilon\xi_1^{n_1}\xi_2^{n_2}\xi_3^{n_3}, \tag{1a}$$

wo S die Summation über alle Teilchen des betreffenden Systems bezeichnet (den Index P lassen wir fort), so erhalten wir für φ die folgende Reihenentwicklung

$$\varphi = \varphi^{(0)} + \varphi^{(1)} + \varphi^{(2)} + \cdots + \varphi^{(n)} + \cdots, \tag{2}$$

wo

$$\varphi^{(0)} = \frac{e}{r}, \quad \varphi^{(1)} = \sum_i \frac{\partial\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_i}e_i, \quad \varphi^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{i,k}\frac{\partial^2\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_i \partial x_k}e_{ik}, \ \ldots \tag{2a}$$

oder in anderer Schreibweise

$$\varphi^{(n)} = \sum_{n_1+n_2+n_3=n}\frac{e(n_1, n_2, n_3)}{n_1!\,n_2!\,n_3!}\frac{\partial^n\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_1^{n_1}\partial x_2^{n_2}\partial x_3^{n_3}}; \tag{2b}$$

$\varphi^{(n)}$ wird das Potential n-ter Ordnung genannt; es ist dem r^{n+1} umgekehrt proportional und kann also in der Form

$$\varphi^{(n)} = \frac{Y_n}{r^{n+1}} \tag{3}$$

geschrieben werden, wobei Y_n die entsprechende Kugelfunktion bedeutet. Ihre Abhängigkeit von der Richtung der Linie $O\,O'$ und von der Konfiguration des Systems S ist gegeben durch

$$Y_n = \sum \frac{e(n_1, n_2, n_3)}{n_1!\, n_2!\, n_3!}\,[n_1, n_2, n_3], \tag{3 a}$$

wo

$$[n_1, n_2, n_3] = r^{n+1}\,\frac{\partial^n\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_1^{n_1}\,\partial x_2^{n_2}\,\partial x_3^{n_3}} \tag{3 b}$$

die einfachsten Kugelfunktionen n-ter Ordnung sind. Diese Funktionen können direkt durch die Kosinus $\lambda_1 = \frac{x_i' - x_i}{r}$ bestimmt werden.

Für gerade Werte von n_1 und für $n_2 = n_3 = 0$ (das ist der einzige Fall, der für die folgenden Anwendungen von Bedeutung ist) haben wir

$$\left.\begin{aligned}
[2,0,0] &= -1 + 3\,\lambda_1^2,\\
[4,0,0] &= 3\,(3 - 30\,\lambda_1^2 + 35\,\lambda_1^4),\\
[6,0,0] &= 45\,(-5 + 105\,\lambda_1^2 - 315\,\lambda_1^4 + 231\,\lambda_1^6),\\
[8,0,0] &= 105\,(105 - 3780\,\lambda_1^2 + 20790\,\lambda_1^4 - 36036\,\lambda_1^6\\
&\qquad + 19305\,\lambda_1^8),\\
[10,0,0] &= 945\,(-945 + 51975\,\lambda_1^2 - 450450\,\lambda_1^4\\
&\qquad + 1351350\,\lambda_1^6 - 1640925\,\lambda_1^8 + 692835\,\lambda_1^{10}).
\end{aligned}\right\} \tag{3 c}$$

Die Ausdrücke (2 a) [oder (2)], welche die elektrischen Eigenschaften des Systems definieren, mögen als „elektrische Momente“ von der Ordnung $n = n_1 + n_2 + n_3$ (relativ zum gegebenen Achsensystem X_1, X_2, X_3) bezeichnet werden. Das Moment nullter Ordnung ist nichts anderes als die resultierende elektrische Ladung des Systems (e), die Momente erster Ordnung sind die Komponenten eines Vektors, der dem Moment eines elementaren Dipols (im Punkte O) entspricht; die Momente zweiter Ordnung sind Komponenten eines Tensors entsprechend einem elementaren Quadrupol; in derselben Weise bedeuten die Momente n-ter Ordnung Komponenten eines Tensors n-ten Grades, der einem Multipol n-ter Ordnung entspricht.

Verwenden wir die identischen Relationen vom Typus

$$[k_1 + 2, k_2, k_3] + [k_1, k_2 + 2, k_3] + [k_1, k_2, k_3 + 2] = 0, \tag{4}$$

die aus der Gleichung

$$\frac{\partial^2\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_3^2}=0$$

folgen und deren Anzahl, für $k_1+k_2+k_3=n-2$, $\frac{n(n-1)}{2}$ beträgt, so können wir die Anzahl der Parameter welche Y_n als Funktion der Konfiguration des Systems S definieren, von $\frac{(n+2)(n+1)}{2}$ [das ist die Anzahl der Momente $e(n_1, n_2, n_3)$ für $n_1+n_2+n_3=n$] auf $\frac{(n+2)(n+1)}{2}-\frac{n(n-1)}{2}=2n+1$ herabsetzen. Hieraus folgt, daß für die gegebene Konfiguration des Systems, Y_n durch die Formel

$$\frac{Y_n}{r^{n+1}}=\frac{e^{(n)}}{n!}\frac{\partial^n\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial A_1\partial A_2\dots\partial A_n} \tag{4a}$$

definiert werden kann.

$A_1, A_2 \dots A_n$ sind Einheitsvektoren, die die Achsen der Funktion Y_n bestimmen; $\frac{\partial}{\partial A_i}$ ist eine Abkürzung für

$$\frac{\partial}{\partial x_1}\alpha_{i1}+\frac{\partial}{\partial x_2}\alpha_{i2}+\frac{\partial}{\partial x_3}\alpha_{i3},$$

wo $\alpha_{i1}, \alpha_{i2}, \alpha_{i3}$ die Richtungskosinus der Achse A_i bedeuten.

§ 2. Stellen wir uns ein zweites System von elektrisch geladenen Teilchen S' vor, eingeschlossen in eine Kugelfläche vom Radius a' mit dem Zentrum im Punkte O' (die Strecke $OO'=r$ wird größer als die Summe $a+a'$ angenommen). Die relative potentielle Energie u von S auf S' soll angesehen werden als die Summe von Einzelenergien, die den Wirkungen von S auf die einzelnen Teilchen von S' entsprechen. Bezeichnen wir mit $x_i'+\xi_i'$ die Koordinaten eines von diesen Teilchen P', so haben wir für das Potential von S auf P' die folgende Reihe:

$$\varphi_{P'}=\varphi+\sum\frac{\partial\varphi}{\partial x_i'}\xi_i'+\frac{1}{2}\sum_{i,k}\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_i'\partial x_k'}\xi_i'\xi_k'+\frac{1}{3!}\sum_{i,k,l}\frac{\partial^3\varphi}{\partial x_i'\partial x_k'\partial x_l'}\xi_i'\xi_k'\xi_l'+\cdots,$$

wo φ, wie oben, das Potential von S im Punkte O' bedeutet.

Diese Reihe mag in der folgenden Form geschrieben werden:

$$\varphi_{P'}=\sum_{n'=0}^{\infty}\sum_{n_1'+n_2'+n_3'=n'}\frac{\xi_1'^{n_1'}\xi_2'^{n_2'}\xi_3'^{n_3'}}{n_1'!\,n_2'!\,n_3'!}\frac{\partial^{n'}\varphi}{\partial x_1'^{n_1'}\partial x_2'^{n_2'}\partial x_3'^{n_3'}}.$$

Multiplizieren wir $\varphi_{P'}$ mit ε' (die Ladung von P') und summieren über alle Teilchen P', so erhalten wir

$$u = u^{(0)} + u^{(1)} + u^{(2)} + \cdots + u^{(n')} + \cdots, \tag{5}$$

wo

$$u^{(0)} = e'\varphi, \quad u^{(1)} = \sum_i \frac{\partial \varphi}{\partial x_i'} e_i', \quad u^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i' \partial x_k'} e_{ik}', \quad \cdots \tag{5 a}$$

oder in anderer Schreibweise

$$u^{(n')} = \sum \frac{e'(n_1', n_2', n_3')}{n_1'!\, n_2'!\, n_3'!} \frac{\partial^{n'} \varphi}{\partial x_1'^{n_1'} \partial x_2'^{n_2'} \partial x_3'^{n_3'}}. \tag{5 b}$$

Die Größen e', e_i', e_{ik}', ... $e'(n_1', n_2', n_3')$ sind die elektrischen Momente des Systems S'. Sie werden durch genau die gleichen Formeln wie (2) und (2 a) bestimmt.

Beachten wir die Laplacesche Gleichung für das Potential φ (außerhalb der Kugelfläche S)

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_1'^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_2'^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_3'^2} = 0,$$

so kann der Ausdruck (5 b) in die Form

$$u^{(n')} = \frac{e'^{(n')}}{n'!} \frac{\partial^{n'} \varphi}{\partial A_1' \partial A_2' \ldots \partial A_{n'}'}, \tag{5 c}$$

in derselben Weise wie (3) in (4 a), übergeführt werden.

Setzen wir in (5 b) $\varphi = \varphi^{(0)} + \varphi^{(1)} + \varphi^{(2)} + \cdots$ nach (2) und (2 b) voraus, so erhalten wir für u eine doppelte Reihe

$$u = \sum u^{(n, n')}, \tag{6}$$

wobei $u^{(n, n')}$ derjenigen Form entspricht, die $u^{(n')}$ annimmt, wenn das Potential φ dem $\varphi^{(n)}$ gleich gesetzt wird.

Da jetzt

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_i} = -\frac{\partial \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x_i'},$$

so können wir mit Hilfe des Symbols (3 b) schreiben:

$$u^{(n_1 n')} = \frac{(-1)^{n'}}{r^{n+n'+1}} \sum_{\substack{n_1+n_2+n_3=n \\ n_1'+n_2'+n_3'=n'}} \sum \frac{e(n_1, n_2, n_3) \cdot e'(n_1', n_2', n_3')}{n_1!\, n_2!\, n_3!\, n_1'!\, n_2'!\, n_3'!} [n_1+n_1', n_2+n_2', n_3+n_3']. \tag{6 a}$$

Bezeichnen wir den Koeffizienten von $\frac{1}{r^{n+n'+1}}$ in der angeführten Gleichung mit $Y_{n, n'}$ und setzen wir

$$\sum_{n+n'=k} Y_{n, n'} = H_k \tag{7}$$

ein, so wird

$$u = \frac{H_0}{r} + \frac{H_1}{r^2} + \frac{H_2}{r^3} + \cdots$$

Wollen wir diese Formeln auf Atome im Molekül- oder Krystallverbande anwenden, so müssen wir die Mittelwerte von $Y_{n,n'}$, H_k und u für alle Lagen der Elektronen in ihren Bahnen berechnen. Die Abschätzung dieser Mittelwerte, die wir nach der gewohnten Art bezeichnen werden, kann durch (6a) auf die Berechnung der Mittelwerte von Produkten $e(n_1, n_2, n_3) \cdot e'(n'_1, n'_2, n'_3)$ zurückgeführt werden.

§ 3. Die Energie U eines festen Körpers — in bezug auf die Atome, aus denen er besteht, im isolierten oder „normalen" Zustand — ist gleich (wenn wir von der Wärmebewegung absehen) der Summe der relativen potentiellen Energie dieser Atome gegeneinander und der „inneren" Energie, die einer Zustandsänderung entspricht, welche durch störende Wirkungen der Nachbaratome aufeinander bewirkt wird. Ist der Normalzustand der Atome bekannt, so kann die Berechnung der Energie U durch einen Prozeß von sukzessiven Annäherungen durchgeführt werden, indem wir von diesem normalen Zustand ausgehen. In erster Näherung behandeln wir die Atome als „undeformierbare" Systeme und charakterisieren sie folglich durch die normalen Werte ihrer elektrischen Momente relativ zu Achsen, die betreffs ihrer Struktur invariabel orientiert sind. Es muß erwähnt werden, daß der Übergang von diesen Achsen zu einem anderen beliebigen (raumfesten) Achsensystem in derselben Weise die Werte der Momente beeinflußt wie die entsprechenden Produkte der Koordinaten. Werden nämlich die letzteren einer Transformation

$$\tilde{x}_i = \sum_j \alpha_{ij} x_j \quad (i, j = 1, 2, 3)$$

ausgesetzt, so werden die Momente in folgender Weise transformiert:

$$\tilde{e} = e; \quad \tilde{e}_i = \sum_j \alpha_{ij} e_j; \quad \tilde{e}_{ik} = \sum_{j,l} \alpha_{ij} \alpha_{kl} e_{kl}; \quad \ldots \qquad (8)$$

Im Normalzustand muß die Energie U des festen Körpers einen Minimumwert erreichen, der dem stabilen Gleichgewicht entspricht. Dieser minimale Wert wird im allgemeinen durch das Zusammenwirken dreier Faktoren erreicht: 1. durch die relative Lage der Nachbaratome (sie wird in unseren Formeln durch die Strecke r und die Richtungskosinus λ_1, λ_2, λ_3 charakterisiert); 2. durch ihre relative Orientierung [die mit Hilfe der Formeln von der Art (8) bestimmt wird], und 3. durch die Phasendifferenz in den Elektronenbewegungen der Atome [sie kommt in den Produkten $\overline{e(n_1, n_2, n_3) \cdot e'(n'_1, n'_2, n'_3)}$ zum Vorschein]. Im Falle gleichartiger Atome wird der Synchronismus, der für die Aufrechterhaltung einer invariablen Phasendifferenz nötig ist, durch die Gesetze der Quantendynamik besorgt. Dieser Synchronismus macht zwei solcher Atome

(im normalen Zustand oder verbunden) zu einem Paar von „Uhren“ mit einem absolut identischen und ideal regulären Gange. Im Falle des Nichtvorhandenseins dieses Synchronismus (bei den äußeren Elektronen, die für die Verbindung der Atome miteinander hauptsächlich verantwortlich sind) wird der Mittelwert von

$$\overline{e(n_1 n_2 n_3)\, e'(n'_1, n'_2, n'_3)} \text{ gleich } \overline{e(n_1 n_2 n_3)} \cdot \overline{e'(n'_1 n'_2 n_3)}.$$

Die Umlaufszeiten der äußeren Elektronen, die chemisch verschiedenen Atomen (oder Ionen) angehören, sind selbstverständlich verschieden. Wir müssen daraus schließen, daß, wenn diese Atome miteinander verbunden werden, diese Verschiedenheit auch bestehen wird, soweit wir die Aufgabe in erster Annäherung betrachten. Es ist aber durchaus möglich, daß die erste Annäherung nicht mehr genügt und daß die gegenseitige Störung, welche die Atome aufeinander ausüben, die Bewegungen der entsprechenden äußeren Elektronen zu einem Synchronismus zwingen wird. Sobald dieser Synchronismus erzielt ist, so wird sich auch eine Phasendifferenz einstellen, die einer stärkeren Bindungskraft (also einem kleineren Wert der potentiellen Energie) entspricht als diejenige Kraft, welche bei Abwesenheit des Synchronismus herrschen kann. Wenn zwei Atome so eng miteinander gebunden sind, daß sie als ein einziges dynamisches System angesehen werden dürfen, so wird der äußere Synchronismus (sowohl Folge, als auch Grund dieser engen Bindung) vom Standpunkt der Quantendynamik höchst wahrscheinlich. Dieser Prozeß der „gegenseitigen Synchronisation“ von verschiedenen Atomen muß gewiß von einer bemerkenswerten Änderung ihrer kinetischen Energie begleitet sein. Eine solche Änderung folgt aus dem wohlbekannten Satze, nach dem die kinetische Energie eines jeden stabilen elektrischen Systems der Hälfte einer potentiellen Energie mit umgekehrten Vorzeichen gleich sein muß [1]). Die Gesamtänderung der potentiellen Energie — also der „relativen“ und der „inneren“ —, welche einer Vereinigung isolierter Atome zu einem dynamischen System (Kristall) entspricht, muß zur Hälfte durch die Vergrößerung der kinetischen Energie und folglich durch die Verkleinerung der Umlaufszeiten äußerer Elektronen kompensiert werden. Dadurch können ihre Perioden, wenn sie vorher verschieden waren, sich ausgleichen. Es ist keineswegs nötig — wie es vielleicht scheinen könnte —, daß das Anwachsen der kinetischen Energie zur entsprechenden Abänderung der totalen „inneren“ Energie eines jeden Atoms führen soll. In Wirklichkeit kann sie in beliebigem Verhältnis durch eine

[1]) Siehe z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 665.

Verkleinerung der „inneren" potentiellen Energie ausgeglichen werden. Dadurch wird die totale Änderung klein im Vergleich zu der relativen potentiellen Energie der Atome. Wenn zum Beispiel zwei entgegengesetzt geladene Ionen sich einander nähern, so „polarisieren sie sich gegenseitig": ihre „eigene" Energie wird etwas vermehrt. Diese überschlüssige oder „Polarisationsenergie" ist aber klein gegenüber ihrer relativen Energie und deshalb klein im Vergleich mit der überschüssigen kinetischen Energie, welche für die „gegenseitige Polarisation" notwendig ist.

Ob nun die erwähnte Synchronisation tatsächlich eintritt, bleibt dennoch fraglich. Ich hoffe sie in einer künftigen Abhandlung in Anspruch zu nehmen (siehe auch § 9). Vorläufig lassen wir diese Frage beiseite und behandeln den normalen Zustand eines festen Körpers vom Standpunkt der approximativen Theorie, die oben angedeutet worden ist[1]).

Wir wollen der Einfachheit halber uns vorstellen, daß im normalen Zustand des kristallinen Körpers ein jedes Atom symmetrisch von den übrigen Atomen umgeben wird (diese Bedingung gilt z. B. bei den einatomigen Körpern, wie Diamant, bei den zweiatomigen, wie Steinsalz usw.). Wir bezeichnen die Energie eines einzigen Atoms gegenüber den übrigen mit U_1, und sehen von den an der Oberfläche sitzenden Atomen ab (ihre Zahl ist klein im Vergleich mit der Anzahl N aller Atome im Kristall); dann können wir offenbar schreiben

$$U = \tfrac{1}{2} N U_1. \tag{9}$$

Soweit der Hauptwert von U_1 durch die nächsten Nachbaratome bestimmt wird, muß ihre Lage, Richtung und (eventuell) ihre Phasendifferenz in der Weise koordiniert werden, daß ihre Relativenergie u den Minimumwert annimmt. Diese Bedingung fordert, daß in der Reihenentwicklung (7 a), die diese Energie bestimmt, der erste von Null verschiedene Koeffizient H_k ($k = 0, 1, 2 \ldots$) einen größtmöglichen negativen Wert annimmt. Bei den heteropolaren Kristallen (wie Steinsalz), die aus elektrisch geladenen Atomen — also Ionen — aufgebaut sind, muß ein jedes Ion zunächst von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben sein, was $H_0 = -e^2$ entspricht. Bei den homöopolaren Kristallen (wie Diamant und Carborund) ist der erste von Null verschiedene Koeffizient entweder H_2 oder H_4 usw., entsprechend dem Symmetrietypus der betreffenden Atome. Was die folgenden Glieder der Reihe (7 a) anbelangt, so können sie sowohl

[1]) Eine eingehende Diskussion der Frage über die Verwicklungen, die bei der gegenseitigen Polarisation der Atome auftreten, findet man in meinem Buche „Die elektrische Theorie der festen Körper" (in russischer Sprache).

negativ wie positiv sein, obgleich die letzteren natürlich überwiegen. Das heißt, daß für große Werte der Entfernung r die gegenseitige Wirkung der entsprechenden Atome zur größtmöglichen Anziehungskraft wird, während bei genügend kleinen r eine Abstoßungskraft in Betracht kommt, die vor dem gegenseitigen Eindringen der Atome ineinander schützt.

II. Teil. Die elektrische Theorie des Diamanten.

§ 4. Die oben angedeuteten Prinzipien wollen wir zunächst auf den Diamanten anwenden, da er der einfachste Vertreter der Klasse homöopolarer Kristalle darstellt. Diese Aufgabe wurde bereits von A. Landé behandelt [1]), aber in einer mathematisch sehr unzutreffenden Weise. Wir gehen von demselben Würfelmodell des Kohlenstoffatoms aus [2]) und wollen zeigen, daß unsere Methode in einer viel einfacheren und strengeren Weise zu Resultaten führt, welche im besseren Einklang mit den experimentellen Tatsachen stehen, da sie nicht nur die Eigenschaften des Diamantgitters, sondern zugleich den Gittertypus erklären.

Die vier äußeren Elektronen des Kohlenstoffatoms rotieren um die Achsen eines regulären Tetraeders, oder was auf dasselbe hinausläuft, um die Hauptdiagonalen eines Würfels, den wir als den „Symmetriewürfel“ bezeichnen möchten, in dessen Zentrum der Atomkern (mit den zwei inneren Elektronen) liegt. Damit in jedem Augenblick derselbe Symmetrietypus erhalten bleibt, wird nun angenommen, daß diese vier Elektronen gleichzeitig die Ecken eines Quadrats passieren in einer der drei Ebenen, welche den Seitenflächen des Würfels parallel sind. Es versteht sich von selbst, daß seine Dimensionen mit den Entfernungen der Elektronen vom Zentrum, also mit dem Radiusvektor ihrer Laufbahnen oszillieren. Landé nimmt nach Bohr an, daß diese Laufbahnen Ellipsen seien mit der Hauptquantenzahl $n = 2$ und der azimutalen $k = 1$. Da hier die Abschirmungskonstante der Elektronen gleich 0,96 und die zentrale Ladung gleich 4 ist, so erhalten wir für die größere Halbachse der Ellipsenbahnen

$$a = a_0 \frac{2^2}{4 - 0{,}96} = 0{,}73 \text{ Å.-E.},$$

wo $a_0 = 0{,}55$ Å.-E. den normalen Radius des Wasserstoffatoms bedeutet. Da die Exzentrizität unserer Ellipsenbahnen $\frac{\sqrt{9}}{2} = 0{,}86$ ist,

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **4**, 410, 1921 und **6**, 10, 1921.
[2]) Derselbe, ebenda **2**, 380, 1920.

so sind die Maximum- und die Minimumgrößen des Radiusvektors entsprechend 0,10 und 1,36 Å.-E. Die Entfernung zwischen zwei Nachbaratomen (Kernen) im Kristallgitter des Diamanten ist gleich 1,53 Å.-E., also überschreitet nur kaum den oben angeführten maximalen Wert des Radiusvektors. Daraus folgt, daß, wenn in dem einen Atom die Elektronen das Aphelium ihrer Bahnen passieren, in den vier zunächst benachbarten Atomen die entsprechenden Elektronen im Perihelium sein müssen, und umgekehrt. Wenn wir uns weiter vorstellen, was eben natürlich erscheint, daß alle Atome gleich orientiert sind, d. h. daß ihre Symmetriewürfel den Elementarwürfeln des Kristallgitters parallel sind, so können wir die oben angedeutete Tatsache in folgender Weise formulieren: „die apsidalen Linien der entsprechenden Bahnen haben bei allen Atomen dieselbe Richtung, die Elektronen der Nachbaratome sind aber in entgegengesetzter Phase.

Das Diamantgitter kann als eine Kombination zweier flächenzentrierter kubischer Gitter angesehen werden, indem das eine um ein Viertel nach der Hauptdiagonale hin gegenüber dem anderen verschoben ist. Nachbaratome gehören offenbar verschiedenen Gittern an. Daraus folgt, daß Atome, die zu demselben flächenzentrierten Gitter gehören, sowohl in Orientierung wie in der Phase einander gleichen, während Atome, die zu verschiedenen Gittern gehören, sich bei identischer Orientierung durch entgegengesetzte Phasen voneinander unterscheiden. Es sei bemerkt, daß ein ähnlicher Kristalltypus bei ZnS beobachtet worden ist; in diesem Falle aber finden wir an Stelle von neutralen Atomen mit entgegengesetzten Phasen Atome mit entgegengesetzten Ladungen, d. h. positive $\overset{+\,+}{\mathrm{Zn}}$-Ionen und negative $\overset{-\,-}{\mathrm{S}}$-Ionen.

Während die Orientierung der Atome oder eher noch ihrer Symmetriewürfel unverändert bleibt, müssen die apsidalen Linien der vier Laufbahnen sich langsam in den entsprechenden Ebenen drehen. Diese Präzessionsrotation erfolgt zum Teil wegen der Veränderung der Elektronenmasse mit der Geschwindigkeit, zum Teil aber wegen der periodischen Veränderung der effektiven Ladung des Kernes (d. h. mit anderen Worten, der Abschirmungskonstante).

Welcher Grund auch immer diese Präzession bewirkt, der Parallelismus der apsidalen Linien entsprechenden Bahnen bleibt bestehen und muß folglich für das Bestehen derselben Phasenbeziehungen zwischen verschiedenen Atomen sorgen.

§ 5. Diese Ausführungen bilden natürlich noch keine Theorie der Diamantstruktur, vielmehr dienen sie zur Illustration des all-

gemeinen Charakters der Resultate, zu denen eine jede denkbare Theorie führen muß. Wenden wir uns jetzt der quantitativen Ausarbeitung der Theorie zu, so möchten wir zunächst Ellipsenbahnen durch Kreisbahnen entsprechender Quantenzahl ersetzen, d. h. Kreisbahnen mit dem Radius a gleich der größeren Halbachse der Ellipsen ($a = 0{,}73$ Å.-E.). Wenn die Nachbaratome sich tatsächlich in entgegengesetzter Phase befinden, so scheint diese Vereinfachung keine große Rolle für die quantitativen Resultate der Theorie zu spielen. Andererseit spart sie uns viel mathematische Arbeit. Wir kehren zu dieser Frage später noch zurück.

Das vereinfachte Modell des Kohlenstoffatoms ist in der Fig. 1 abgebildet. O ist der Kern, OA_1, OA_2, OA_3, OA_4 die Achsen der Bahnen, die durch Kreisbogen P_1P_1', P_2P_2', P_3P_3', P_4P_4' angedeutet sind und durch die entsprechenden Randmitten hindurchgehen. Wir stellen uns vor, daß im Anfangsmoment $t = 0$ die vier Elektronen in den Ecken des Quadrats $P_1P_2P_3P_4$ gelegen sind. Ist die Umlaufszeit gleich T, so passieren die Elektronen im Augenblick $\frac{T}{6}$ die Ecken des Vierecks P_1', P_2', P_3', P_4'; im Moment $2\frac{T}{6}$ bilden sie das Viereck P_1'', P_2'', P_3'', P_4'', welches dem dritten Paar der Seitenflächen des Symmetriewürfels parallel ist. Die folgenden Lagen des „ersten" Elektrons sind P_2, P_4', P_3'', P_1, die des „zweiten" $-P_1$, P_3', P_4'', P_2, die des „dritten" P_4, P_2', P_2'', P_3 und die des „vierten" $-P_3$, P_1', P_2'', P_4. Da die Bewegung der Elektronen eine gleichförmige ist, so mögen wir die Zeit durch den Bogen, der vom Radiusvektor des einen von ihnen, z. B. des „ersten" beschrieben ist, von der Anfangslage OP gerechnet, messen. Wenn OX_1, OX_2, OX_3 rechtwinklige Achsen sind, die in den Richtungen entsprechend P_2P_3 (d. h. dem Leser entgegen), P_1P_2 (nach rechts hin) und $P_1'P_3'$ (nach oben) gezogen sind, so kann man leicht zeigen, daß die Koordinaten des ersten Elektrons im Augenblick t durch die Formeln

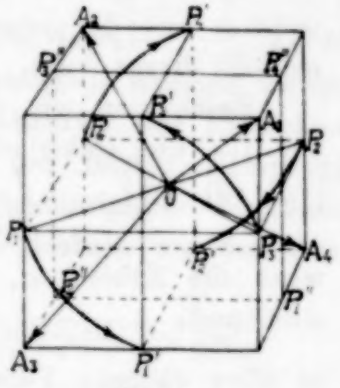


Fig. 1.

$$\xi_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}\left(\cos t - \frac{1}{\sqrt{3}}\sin t\right), \quad \xi_2 = \frac{a}{\sqrt{2}}\left(-\cos t - \frac{1}{\sqrt{3}}\sin t\right),$$

$$\xi_3 = -a\sqrt{\frac{2}{3}}\sin t$$

gegeben sind, wo a der Radius der Bahnen, d. h. die halbe Diagonale der Seitenfläche ist, während die Kante des Kubus gleich $\frac{a}{\sqrt{2}}$ ist[1]). Setzen wir in diese Formeln

$$\frac{1}{\sqrt{3}} = \cot\frac{\pi}{3} = \frac{\cos\frac{\pi}{3}}{\sin\frac{\pi}{3}}$$

ein, so erhalten wir eine symmetrische Form für alle ξ_i

$$\xi_1 = -a\sqrt{\frac{2}{3}}\sin\left(t-\frac{\pi}{3}\right),\quad \xi_2 = -a\sqrt{\frac{2}{3}}\sin\left(t+\frac{\pi}{3}\right),\quad \xi_3 = -a\sqrt{\frac{2}{3}}\sin t. \tag{10}$$

Was die Koordinaten der drei anderen Elektronen angeht, so können sie ohne jegliche Rechnung nach dem folgenden Schema erhalten werden:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I. } +\xi_1, +\xi_2, +\xi_3; & \text{II. } -\xi_1, -\xi_2, +\xi_3; \\ \text{III. } +\xi_1, -\xi_2, -\xi_3; & \text{IV. } -\xi_1, +\xi_2, +\xi_3, \end{array}\right\} \tag{10a}$$

welches aus der tetraedrischen Symmetrie des betreffenden Atommodells direkt folgt.

Bezeichnen wir die Ladung eines Elektrons mit ε, so erhalten wir für die elektrischen Momente unseres Atoms (S) die Formel [vgl. (2), § 1]

$$e(n_1, n_2, n_3) = 4\varepsilon\,\xi_1^{n_1}, \xi_2^{n_2}, \xi_3^{n_3}, \tag{11}$$

wenn die Zahlen n_1, n_2, n_3 alle gleichzeitig gerade oder ungerade sind, und

$$e(n_1 n_2 n_3) = 0$$

in allen übrigen Fällen. — Stellen wir uns jetzt ein zweites Atom (S') vor, welches ebenso wie S orientiert ist, aber ihm gegenüber eine Phasendifferenz τ besitzt. Die Koordinaten des „ersten" Elektrons relativ zu den Achsen, welche OX_1 OX_2 OX_3 parallel durch den Punkt O' (Zentrum von S') hindurchgehen, wird offenbar ausgedrückt durch die Formeln:

$$\xi_1' = -a\sqrt{\frac{2}{3}}\sin\left(t-\frac{\pi}{3}+\tau\right),$$

$$\xi_2' = -a\sqrt{\frac{2}{3}}\sin\left(t+\frac{\pi}{3}+\tau\right),\qquad \xi_3' = -a\sqrt{\frac{2}{3}}\sin t,$$

während die der drei übrigen Elektronen aus diesen Gleichungen nach dem Schema (10a) erhalten werden.

Die Annahme, daß die Symmetriewürfel aller Atome im Diamantgitter den elementaren Kristallwürfeln und folglich auch einander

[1]) A. Landé, l. c.

parallel sein müssen, erscheint uns so selbstverständlich, daß wir keine anderen Möglichkeiten betrachten wollen. Im Falle des Parallelismus kann aber die Richtung entsprechender Achsen entweder dieselbe oder entgegengesetzt sein. Folglich ist es nötig, außer den Atomen S' noch Atome von entgegengesetzter Richtung S'' in Betracht zu ziehen. Die beiden Fälle S' und S'' unterscheiden sich offenbar durch das umgekehrte Vorzeichen der Zeit t. Die Koordinaten des ersten Elektrons im „antiparallelen" Atom mit der Phasendifferenz τ dem S gegenüber, sind demnach:

$$\xi_1'' = a\sqrt{\frac{2}{3}}\sin\left(t+\tau+\frac{\pi}{3}\right),\quad \xi_2'' = a\sqrt{\frac{2}{3}}\sin\left(t+\tau-\frac{\pi}{3}\right),\quad \xi_3'' = a\sqrt{\frac{2}{3}}\sin t.$$

Das Schema (10a) bleibt in beiden Fällen gültig. Bezeichnen wir die elektrischen Momente von S' und S'' mit

$$e'\,(n_1'\,n_2'\,n_3') \quad \text{und} \quad e''\,(n_1''\,n_2''\,n_3''),$$

so erhalten wir leicht die folgende Beziehung zwischen ihnen

$$e''\,(n_1,\,n_2,\,n_3) = (-1)^{n_1+n_2+n_3}\,e'\,(n_1,\,n_2,\,n_3). \qquad (11\,a)$$

Die Berechnung der gegenseitigen potentiellen Energie zweier Atome läuft auf eine Berechnung des Mittelwertes des Produktes ihrer elektrischen Momente hinaus. Dank der letzten Beziehung können wir uns mit der Behandlung der gleichorientierten Atome (S und S') begnügen. Wir beschäftigen uns deshalb mit den Ausdrücken vom Typus

$$\overline{e\,(n_1,\,n_2,\,n_3)\,.\,e'\,(n_1',\,n_2',\,n_3')} = 16\,\varepsilon^2\,\overline{\xi_1^{n_1}\,\xi_2^{n_2}\,\xi_3^{n_3}\,\xi_1'^{n_1'}\,\xi_2'^{n_2'}\,\xi_3'^{n_3'}},$$

d. h.

$$\overline{e\,(n_1,\,n_2,\,n_3)\,.\,e'\,n_1'\,n_2'\,n_3')} = 16\,\varepsilon^2\left(a\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^{n+n'}$$

$$\overline{\sin^{n_1}\left(t-\frac{\pi}{3}\right)\cdot\sin^{n_1'}\left(t+\tau-\frac{\pi}{3}\right)\cdot\sin^{n_2}\left(t+\frac{\pi}{3}\right)\sin^{n_2'}\left(t+\tau+\frac{\pi}{3}\right)\cdot\sin^{n_3}t\sin^{n_3'}(t+\tau)}, \qquad (12)$$

wo $n = n_1 + n_2 + n_3$ und $n' = n_1' + n_2' + n_3'$. Wir sehen vom Faktor $(-1)^{n+n'}$ ab, da doch, wenn die n_i gerade und n_i' ungerade sind, oder umgekehrt [entsprechend $(-1)^{n+n'} = -1$] der Ausdruck (12) Null wird. Folglich ist er nur in dem Falle von Null verschieden, wenn

$$n_1 \equiv n_2 \equiv n_3 \equiv n_1' \equiv n_2' \equiv n_3' \pmod 2. \qquad (12\,a)$$

Der Mittelwert von (12) kann leicht mit Hilfe der Formel $\sin t = \dfrac{e^{it}-e^{-it}}{2i}$ berechnet werden ($i = \sqrt{-1}$). Setzen wir $t+\alpha$ für t ein, so haben wir nach dem Binomialtheorem

$$(2i)^k \sin^k(t+\alpha) = \sum_0^k (-1)^\nu\, C_k^\nu\, e^{i(k-2\nu)(t+\alpha)}.$$

Als Mittelwert des Produktes mehrerer solcher Ausdrücke ergibt sich der von t unabhängige Term, bei welchem also die Summe der Exponenten $k - 2\nu$ Null wird. Daraus folgt

$$\overline{\sin^{2n} t} = \frac{C_{2n}^{n}}{2^{2n}} = \frac{1 \cdot 3 \ldots (2n-1)}{2 \cdot 4 \ldots 2n},$$

$$\sin^{2n} t \sin^{2n'}(t+\alpha') = \frac{1}{2^{2(n+n')}} \left(C_n^{2n} C_{n'}^{2n'} + 2 \sum_{p=1}^{\leqq n, n'} C_{2n}^{n-p} C_{2n'}^{n'-p} \cos 2p\alpha'\right),$$

$$\overline{\sin^{2n} t \cdot \sin^{2n'}(t+\alpha') \sin^{2n''}(t+\alpha'')}$$

$$= 2^{-2(n+n'+n'')} \sum_{p+p'+p''=0} \sum C_{2n}^{n-p} C_{2n'}^{n'-p'} C_{2n''}^{n''-p''} \cos 2(p'\alpha' + p''\alpha'') \text{ usw.}$$

Ist die Phasendifferenz τ gleich Null oder π, d. h. sind die Atome S und S' in derselben oder in der entgegengesetzten Phase, so erlauben uns die obigen Formeln den Ausdruck (12) für beliebige Werte von n_i und n_i', die der Bedingung (12a) folgen, zu berechnen. Da nun in beiden Fällen der Mittelwert $\overline{e(n_1, n_2, n_3) \cdot e'(n_1', n_2', n_3')}$ eine Funktion der Summen $n + n_1'$, $n_2 + n_2'$, $n_3 + n_3'$ darstellt, so wollen wir ihn zur Abkürzung mit $\bar{e}^2(n_1 + n_1', n_2 + n_2', n_3 + n_3')$ bezeichnen. Die Werte des Symbols $\bar{e}^2(k_1, k_2, k_3)$ für k_1, k_2, k_3 nicht höher als 12, sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben. Das Zeichen + (wenn zwei Zeichen vorhanden sind) entspricht $\tau = 0$, während das Minuszeichen für den Fall $\tau = \pi$ gilt; es muß bemerkt werden, daß $\bar{e}^2(k_1, k_2, k_3)$ gegenüber $k_1 k_2 k_3$ symmetrisch ist.

Tabelle 1.

k_1 k_2 k_3	$\bar{e}^2(k_1 k_2 k_3)$	k_1 k_2 k_3	$\bar{e}^2(k_1 k_2 k_3)$
4 0 0	8	10, 0, 0	126
2 2 0	4 $\times \frac{\varepsilon^2 a^4}{3}$	8, 2, 0	42
		6, 4, 0	27 $\times \frac{\varepsilon^2 a^{10}}{243}$
6 0 0	40	6, 2, 2	$\pm$ 6
4 2 0	16	4, 4, 2	$\pm$ 2
2 2 2	$\pm$4 $\times \frac{\varepsilon^2 a^6}{27}$	12, 0, 0	924
		10, 2, 0	294
		8, 4, 0	168
8 0 0	70	6, 6, 0	141 $\times \frac{\varepsilon^2 a^{12}}{2916}$
6 2 0	25	8, 2, 2	$\pm$42
4 4 0	19 $\times \frac{\varepsilon^2 a^8}{81}$	6, 4, 2	$\pm$16
4 2 2	$\pm$4	4, 4, 4	$\pm$ 6

Im allgemeinen Falle einer beliebigen Phasendifferenz finden wir für die Produkte der Momente zweiter Ordnung folgende Mittelwerte:

$$\left.\begin{aligned}
\overline{e\,(2,0,0)\,.\,e'\,(2,0,0)} &= \overline{e\,(0,2,0)\,.\,e'\,(0,2,0)} = \overline{e\,(0,0,2)\;e'\,(0,0,2)} \\
&= \frac{8}{9}\,[2-\cos 2\tau]\,.\,\varepsilon^2 a^4, \\
\overline{e\,(2,0,0)\,.\,e'\,(0,2,0)} &= \overline{e\,(0,2,0)\,.\,e'\,(0,0,2)} = \overline{e\,(0,0,2)\;e'\,(2,0,0)} \\
&= \frac{8}{9}\left[2-\cos\left(2\tau+\frac{\pi}{3}\right)\right]\cdot\varepsilon^2 a^4, \\
\overline{e'\,(2,0,0)\,.\,e\,(0,2,0)} &= \overline{e'\,(0,2,0)\,.\,e\,(0,0,2)} = \overline{e'\,(0,0,2)\,.\,e\,(2,0,0)} \\
&= \frac{8}{9}\left[2-\cos\left(2\tau-\frac{\pi}{3}\right)\right]\varepsilon^2 a^4.
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Mittelwerte für die Produkte der Momente höherer Ordnung werden wir im folgenden nicht brauchen.

§ 6. Wir gehen jetzt zur Lösung unseres Hauptproblems über, nämlich zur Berechnung der relativen potentiellen Energie zweier Kohlenstoffatome mit paralleler oder antiparalleler Lage ihrer Symmetriewürfel. Da die Momente nullter und erster Ordnung identisch verschwinden, beginnt natürlich die Reihenentwicklung (7a) mit dem Term $\overline{\frac{H_4}{r^5}} = \overline{u^{(2,2)}}$. Setzen wir die Ausdrücke (13) in die Formel (6a) ein, so erhalten wir im ersten Falle (S und S'):

$$\overline{H_4} = \frac{2}{9}\varepsilon^2 a^4 \Big\{ 2\,(\Sigma\,[4,0,0] + 2\,\Sigma\,[2,2,0]) + \cos 2\tau\,.\,\Sigma\,[4,0,0] - \Big[\cos\Big(2\tau+\frac{\pi}{3}\Big) + \cos\Big(2\tau-\frac{\pi}{3}\Big)\,\Sigma\,[2,2,0]\Big\},$$

wo $\Sigma\,[n_1, n_2, n_3]$ die Summe des Symbols $[n_1, n_2, n_3]$ und der aus ihm durch Permutation der Zahlen n_1, n_2, n_3 abgeleiteten Symbole ist. Setzen wir jetzt in (4) $k_1 = 2$, $k_2 = k_3 = 0$ ein, so haben wir $[4,0,0]+[2,2,0]+[2,0,2] = 0$; daraus folgt $\Sigma\,[4,0,0] + 2\,\Sigma\,[2,2,0] = 0$. Da nun weiter $\cos\left(2\tau+\frac{\pi}{3}\right) + \cos\left(2\tau-\frac{\pi}{3}\right) = 2\cos\frac{\pi}{3}\cos 2\tau = \cos 2\tau$, so wird die angeführte Gleichung für $\overline{H_4}$:

$$\overline{H_4} = {}^1/_3\,\varepsilon^2 a^4 \cos 2\tau\,\Sigma\,[4,0,0] = 7\,\varepsilon^2 a^4 \cos 2\tau\,(-3 + 5\sum_1^3 \lambda_i^4) \quad (14)$$

[siehe die zweite Formel von (4c)].

Im Falle der antiparallelen Atome erhalten wir in derselben Weise (mit Hilfe der Beziehung (11a):

$$\overline{H_4} = {}^1/_3\,\varepsilon^2 a^4 \big\{ \cos\tau\,.\,([0,0,4] + 2\,[2,2,0]) + \sqrt{3}\sin\tau\,.\,([0,2,2] - [2,0,2])\big\}. \quad (14a)$$

Für Nachbaratome im Diamantgitter $\lambda_1^2 = \lambda_2^2 = \lambda_3^2 = 1/3$; folglich $[0,0,4] + 2[2,2,0] = [0,0,4] + [2,0,2] + [0,2,2] = 0$ und $[0,2,2] - [2,0,2] = 0$, so daß der Ausdruck (14a) für alle Werte der Phasendifferenz τ identisch verschwindet. Der Ausdruck (14) wird

$$\overline{H_4} = -\frac{28}{3}\varepsilon^2 a^4 \cos 2\tau, \tag{14b}$$

der im allgemeinen von Null verschieden ist, und erreicht einen Minimumwert $-\frac{28}{3}\varepsilon^2 a^4$ für $\tau = 0$ oder $\tau = \pi$. Sofern die potentielle Energie eines Kristalls hauptsächlich von der relativen Energie der Nachbaratome bestimmt wird, müssen wir (aus dem Prinzip des Minimums der potentiellen Energie) schließen, daß die Nachbaratome im Diamantgitter gleich orientiert sind; in bezug auf ihre Phasenbeziehungen sind sie entweder in derselben oder in der entgegengesetzten Phase.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, müssen wir das folgende Glied in der Reihenentwicklung (7) berechnen, nämlich $\overline{H_6 r^7}$. Diejenige Möglichkeit soll gewählt werden, die dem Minimalwert von $\overline{H_6}$ entspricht. Nun ist aber $\overline{H_6} = \overline{Y_{3,3}} + \overline{Y_{4,2}} + \overline{Y_{2,4}} = \overline{Y_{3,3}} + 2\,\overline{Y_{4,2}}$, wo nach der allgemeinen Formel (6)

$$\overline{Y_{3,3}} = \overline{e(1,1,1) \cdot e'(1,1,1)} \cdot [2,2,2]$$

und

$$\overline{Y_{4,2}} = \frac{\overline{e(4,0,0) \cdot e'(2,0,0)}}{4!\,2!} \sum [6,0,0] + \frac{\overline{e(2,2,0) \cdot e'(2,0,0)}}{2!\,2!\,2!} \sum [4,2,0] + \frac{\overline{e(2,2,0) \cdot e'(0,0,2)}}{2!\,2!\,2!}\, 3 \cdot [2,2,2].$$

Wenden wir die Beziehungen $[6,0,0] + [4,2,0] + [4,0,2] = 0$ und $[4,2,0] + [2,4,0] + [2,2,2] = 0$ an, so erhalten wir $\Sigma[6,0,0] = -\Sigma \cdot [4,2,0] = 3[2,2,2]$. Daraus folgt (siehe Tabelle 1) $\overline{Y_{3,3}} = \pm\frac{4}{27}\varepsilon^3 a^6 [2,2,2] = \pm\frac{4}{81}\varepsilon^2 a^6 \Sigma[6,0,0]$ (das obere Zeichen entspricht $\tau = 0$, das untere $\tau = \pi$) und $\overline{Y_{4,2}} = -2\frac{\varepsilon^2 a^6}{81}\Sigma[6,0,0]$. Da nun für Nachbaratome $(\lambda_1^2 = \lambda_2^2 = \lambda_3^2 = 1/3)\,\Sigma[6,0,0] = +480$ [nach der dritten Formel (4c)], so sehen wir, daß die erste Alternative ($\tau = 0$) abgelehnt werden muß, weil dabei $\overline{H_6}$ Null wird, während die zweite ($\tau = \pi$) zu

$$\overline{H_6} = -\frac{8}{81}\varepsilon^2 a^6 \Sigma[6,0,0] \tag{15}$$

führt. Im Spezialfall der Nachbaratome ergibt sich also

$$\overline{H}_6 = -\frac{1280}{27}\,\varepsilon^2 a^6 \cong -47{,}4\,\varepsilon^2 a^6. \qquad (15\,a)$$

Die quantitative Erforschung der Kreisbahnen führt uns folglich zu denselben Resultaten wie die qualitative Betrachtung der elliptischen Bahnen, nämlich: Atome, die verschiedenen flächenzentrierten kubischen Gittern im Diamanten angehören, besitzen entgegengesetzte Phasen, während ihre Orientierung dieselbe ist.

Der Koeffizient des folgenden Gliedes in der Reihe (7 a) ist in derselben Weise berechnet wie die vorhergehenden, nämlich:

$$\overline{H}_8 = \overline{Y}_{4,4} + 2\,\overline{Y}_{6,2} + 2\,\overline{Y}_{5,3},$$

wo

$$\overline{Y}_{4,4} = \frac{\overline{e(4,0,0)\,.\,e'(4,0,0)}}{4!\,4!}\,\Sigma[8,0,0] + \frac{\overline{e(4,0,0)\,.\,e'(2,2,0)}}{4!\,2!\,2!}\,2\Sigma[6,2,0]$$
$$+ \frac{\overline{e(4,0,0)\,.\,e'(0,4,0)}}{4!\,4!}\,2\Sigma[4,4,0] + \frac{\overline{e(2,2,0)\,.\,e'(2,2,0)}}{2!\,2!\,2!\,2!}\,\Sigma[4,0,0]$$
$$+ \frac{\overline{e(2,2,0)\,.\,e'(2,0,2)}}{2!\,2!\,2!\,2!}\,2\Sigma[4,2,2],$$

$$\overline{Y}_{6,2} = \frac{\overline{e(6,0,0)\,.\,e'(2,0,0)}}{6!\,2!}\,\Sigma[8,0,0] + \frac{\overline{e(4,2,0)\,.\,e'(2,0,0)}}{4!\,2!\,2!}\,\Sigma[6,2,0]$$
$$+ \frac{\overline{e(4,2,0)\,.\,e'(0,2,0)}}{4!\,2!\,2!}\,2\Sigma[4,4,0] + \frac{\overline{e(4,2,0)\,.\,e'(0,0,2)}}{4!\,2!\,2!}\,2\Sigma[4,2,2]$$
$$+ \frac{\overline{e(2,2,2)\,.\,e'(2,0,0)}}{2!\,2!\,2!\,2!}\,\Sigma[4,2,2]$$

und

$$\overline{Y}_{5,3} = \frac{\overline{e(3,1,1)\,.\,e'(1,1,1)}}{3!}\,\Sigma[4,2,2].$$

Indem wir nun den Identitäten $\Sigma[4,2,2] = 0$ und $\Sigma[8,0,0] = -\Sigma[6,2,0] = 2\Sigma[4,4,0]$, welche leicht aus (5) erhalten werden können, unter Anwendung der in der Tabelle I stehenden Werte für die Symbole $\overline{e^2}(k_1,k_2,k_3)$ Rechnung tragen, bekommen wir

$$\overline{H}_8 = \frac{\varepsilon^2 a^8}{81}\,\frac{115}{576}\,\Sigma[8,0,0]. \qquad (16)$$

Dieser Term wird für Nachbaratome positiv, angenähert gleich $48{,}6\,\varepsilon^2 a^8$ und entspricht einer Abstoßungskraft zwischen ihnen. Diese Kraft aber ist sehr klein im Vergleich mit der Anziehungskraft, welche den vorhergehenden Reihengliedern entspricht [für Entfernungen r, welche größer als der Atomdurchmesser $(2a)$ sind]. Des-

wegen müssen wir unsere Rechnung weiterführen. Nach derselben Methode wie früher berechnen wir, allerdings nicht ohne Mühe,

$$\overline{H}_{10} = -\frac{\varepsilon^2 a^{10}}{243}\,\frac{353}{14400}\,\Sigma[10,0,0] \tag{16a}$$

für Atome mit entgegengesetzter Phase ($\tau = \pi$), und

$$\overline{H}_{10} = +\frac{\varepsilon^2 a^{10}}{243}\,\frac{1599}{14400}\,\Sigma[10,0,0] \tag{16b}$$

für Atome mit gleicher Phase ($\tau = 0$).

Im Spezialfall der Nachbaratome haben wir nach (16a)

$$\overline{H}_{10} = +672\,\varepsilon^2 a^{10},$$

was einer sehr großen Abstoßungskraft entspricht, welche in einer Entfernung etwas größer als $(2a)$ fähig ist, die oben genannte Anziehung zu überwinden. Deshalb brechen wir bei diesem Glied der Reihe (7a) ab und wenden uns zur Berechnung der potentiellen Energie des Atoms (S) gegenüber allen übrigen. Da die höheren Reihenglieder mit der Zunahme der Entfernung sehr schnell abnehmen, begnügen wir uns mit ihrer Berechnung für Nachbaratome und für die ihnen zunächst folgenden, d. h. für vier Nachbaratome, die dem anderen Halbgitter angehören, und die zwölf ihnen zunächst liegenden, die aus demselben flächenzentrierten Gitter wie das S-Atom stammen. Bei der Berechnung des Hauptterms $\frac{H_4}{r^5}$ muß die Wirkung entfernterer Atome ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Die Koordinaten dieser Atome, bezogen auf die Achsen X_1, X_2, X_3, sind durch die Formel $x_i = \frac{d}{4}\,l_i (i = 1,2,3)$ gegeben, wo d die Kante des elementaren flächenzentrierten Würfels bezeichnet; $R = \sqrt{\frac{3}{4}}\,d$ ist die Entfernung zwischen zwei benachbarten Atomen; l_1, l_2, l_3 sind ganze Zahlen, die entweder alle ungerade sind und der Beziehung (für Atome in entgegengesetzter Phase) $l_1 + l_2 + l_3 = 4n + 3$ folgen, oder alle gerade, die mit der Beziehung (für Atome in gleicher Phase) $l_1 + l_2 + l_3 = 4n$ übereinstimmen, wobei n eine beliebige ganze Zahl ist. Der Anteil verschiedener Atome an der Summe $x\,\Sigma\,\frac{H_4}{r^5}$ wird durch die folgende Tabelle 2 verdeutlicht ($Z_{l_1 l_2 l_3}$ bezeichnet die Anzahl der äquivalenten Atome).

Auf diese Weise findet man für die potentielle Energie eines Kristalls, der aus N Atomen besteht:

$$U = -N.19{,}4\,\frac{\varepsilon^2 a^4}{R^5}\left[1 + 5{,}02\left(\frac{a}{R}\right)^2 - 5{,}51\left(\frac{a}{R}\right)^4 - 71{,}1\left(\frac{a}{R}\right)^6\right]. \tag{17}$$

Tabelle 2.

$\pm l_1, \pm l_2, \pm l_3$	Σl_1^2	$Z_{l_1 l_2 l_3}$	$Z_{l_1 l_2 l_3}\left(\frac{R}{r}\right)^5\left(-3+5\sum_1^3 \lambda_i^4\right)$
1 1 1	3	4	— 5,33
2 2 0	8	12	— 0,52
3 1 1	11	12	+ 0,20
4 0 0	16	6	+ 0,18
3 3 1	19	12	— 0,09
5 1 1	27	12	+ 0,04
4 2 2	36	12	— 0,02

Der normale Wert von $R = R_0$, der dem natürlichen Zustande des Kristalls, d. h. dem Minimumwerte von U, entspricht, wird durch die Gleichung $\frac{dU}{dR} = 0$ festgesetzt. Die numerische Lösung dieser Gleichung ergibt $\frac{R_0}{a} = 2{,}052$, oder, da $a = 0{,}73$ Å.-E.,

$$R_0 = 1{,}50 \text{ Å.-E.},$$

was dem beobachteten Werte (1,53 Å.-E.) sehr nahe liegt.

Setzen wir in (17) $R = R_0$ ein, so erhalten wir für den normalen (minimalen) Energiewert

$$U_0 = -0{,}83 \frac{\varepsilon^2}{R_0} \cdot N, \tag{17 a}$$

oder auf ein Grammatom ($N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$) bezogen:

$$-U_0 = 7{,}20 \cdot 10^{12} \text{ erg} = 171 \text{ kcal},$$

während die empirisch ausgewerteten Sublimationswerte des Diamanten zwischen 166 und 189 kcal liegen [1]).

Ist U als Funktion von R bekannt, so können wir den Kompressibilitätsmodul $\varkappa$ nach der Formel

$$\varkappa = \frac{R_0^2}{9 V_0}\left(\frac{d^2 U}{dR^2}\right)_0 \tag{18}$$

[1]) H. Cohn, ZS. f. Phys. **3**, 143, 1920. An dieser Stelle sei bemerkt, daß die Landésche Theorie zu einem viel größeren Wert führt, nämlich 262 kcal/mol. Für R_0 ergibt sie auch einen zu großen Wert — 1,65 Å.-E. Landé benutzt zur Berechnung von U eine quantentheoretische Methode, indem er den Mittelwert des Störungspotentials für ein Elektron in die Quantenintegrale einführt (man muß beachten, daß dieses Störungspotential nicht konstant ist). Diese Integrale werden aber nur in erster Näherung berechnet, was, wie bekannt, für die Störungsenergie einen Wert gibt, welcher der ungestörten Bewegung des betreffenden Elektrons im Störungsfeld entspricht. Dasselbe wird aber von unserer Methode geleistet. Die Tatsache, daß sie etwas bessere Resultate als die Landésche liefert, wird durch eine strengere Berechnung der Mittelwerte der Störungsenergie erklärt. Bei Landé, der den für uns fundamentalen Begriff der „elektrischen Momente" der Atome nicht benutzt, sind diese Mittelwerte ganz approximativ berechnet, indem zwölf Werte des Störungspotentials für äquidistante Stellungen eines Elektrons auf seiner Bahn einfach addiert und durch 12 dividiert werden.

berechnen, wo V_0 das Volumen des Kristalls im Normalzustande bezeichnet. [Nach der Definition von $\varkappa$ haben wir nämlich für kleine Deformationen

$$\varkappa = V_0 \left(\frac{d^2 U}{d V^2}\right)_0;$$

diese Formel wird mit Hilfe der Beziehung $V = cNR^3$ (c = const), zusammen mit der Bedingung $\left(\frac{dU}{dR}\right)_0 = 0$, leicht in (18) verwandelt.] Setzen wir in (18) den Ausdruck (17) ein, so ergibt sich

$$\varkappa = 1{,}4 \cdot 10^{13}\,\mathrm{dyn/cm^2},$$

(das Atomvolumen des Diamanten ist gleich 3,43 cm³), während von Adams neulich $6{,}3 \cdot 10^{12}$ [1]) empirisch ausgewertet wurde. Es sei bemerkt, daß frühere von Richards ausgeführte Messungen einen viel kleineren Wert für $\varkappa$, nämlich $2 \cdot 10^{12}$, ergeben hatten. Jetzt wird allgemein angenommen, daß der von Adams gemessene Wert der Wirklichkeit näher kommt als der Richardsche. Es scheint somit keineswegs unmöglich, daß der oben angeführte theoretische Wert noch besser (besonders bei der Temperatur des absoluten Nullpunktes) den Tatsachen entspricht. Dennoch wäre zu erwähnen, daß die Reihenentwicklung der Energie nach den Potenzen von a/R, dessen erste vier Glieder in (17) gegeben sind, sehr langsam konvergiert, sobald $R = R_0$ wird; diese Konvergenz wird noch mehr durch die doppelte Differenzierung, welche für die Gewinnung der Reihe $\frac{d^2 U}{dR^2}$ nötig ist, verzögert. Unser Resultat würde etwas anders lauten, wenn wir höhere Reihenglieder von U in Betracht gezogen hätten. Ein anderer Grund für die Unstimmigkeit zwischen Theorie und Experiment wäre darin zu suchen, daß wir Ellipsenbahnen durch Kreisbahnen ersetzt hatten. Ich habe versucht, die betreffenden Rechnungen ohne diese Vereinfachung durchzuführen, die Formeln werden hier aber, besonders für Glieder höherer Ordnung, so kompliziert, daß ihre numerische Auswertung nur durch eine viel zu mühevolle Arbeit gelingen würde. So lautet schon das erste Glied $\frac{\overline{H_4}}{r^5}$ z. B. [2]):

$$\overline{H_4} = \frac{7}{12}\varepsilon^2 \left\{ \frac{3}{2} \sum [3(a_k^4 + b_k^4) + 2 a_k^2 b_k^2] \right.$$

$$\left. + \sum_{k}^{\infty} \sum_{<k'} [9(a_k^2 + b_k^2)(a_{k'}^2 + b_{k'}^2) - 10(a_k^2 b_{k'}^2 + a_{k'}^2 b_k^2)] \right\} \cdot \left[-3 + 5 \sum_1^3 \lambda_i^4 \right], \quad (19)$$

[1]) L. H. Adams, Journ. Washington Acad. **11**, 45, 1921.

[2]) Ich bin Herrn stud. B. Finkelstein meinen Dank schuldig für seine Hilfe bei der entsprechenden Berechnung.

wo a_k und b_k ($k = 1, 2, 3 \ldots \infty$) Koeffizienten der Fourierschen Reihe sind, die die Komponenten des Radiusvektors des Elektrons nach der großen und der kleinen Achse der elliptischen Laufbahn als Zeitfunktionen darstellt. Die Präzessionsrotation der Ellipsen ist bei der Berechnung von $\overline{H}_4$ durch einen Mittelungsprozeß besorgt, indem die apsidalen Linien entsprechender Bahnen in verschiedenen Atomen jeden Augenblick als gleichgerichtet angenommen werden. Was die Phasendifferenz τ angeht, so hält man sie entweder für 0 oder für π; in diesen beiden Fällen bleibt der Ausdruck für $\overline{H}_4$ unverändert. Die Fourierkoeffizienten a_k und b_k mögen, wie in den Lehrbüchern über die Mechanik des Himmels gezeigt wird, mit Hilfe der Besselschen Funktionen dargestellt werden, wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} a_k &= \frac{1}{k}\,[J_{k-1}(ke) - J_{k+1}(ke)], \\ b_k &= \frac{1}{k}\,[J_{k-1}(ke) + J_{k+1}(ke)]. \end{aligned}\right\} \tag{19a}$$

Hier bedeutet e die Exzentrizität der Bahn $\left(\text{in unserem Fall } \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$.

Ich muß zugestehen, daß kein Versuch von mir unternommen wurde, $\overline{H}_4$ numerisch auszuwerten. Es scheint aber kleiner zu sein als dasjenige bei den Kreisbahnen. Das letztere ergibt sich aus dem ersten, wenn $a_1 = b_1 = a$ und $a_k = b_k = 0$ für $k > 1$ angenommen wird.

§ 7. Die oben entwickelte angenäherte Theorie erlaubt uns nicht nur die Energie und die Dimensionen des Diamantgitters zu berechnen, sondern auch ihren Typus festzustellen. Wenn wir nämlich annehmen, daß die Symmetriewürfel der Atome einander parallel sind, so kann leicht gezeigt werden, daß die dem Diamanten wirklich eigene tetraedrische Kristallstruktur die dem absoluten Energieminimum entsprechende Struktur ist.

Stellen wir uns für einen Augenblick vor, daß die Symmetriewürfel der Nachbaratome einander genau berühren (diese Möglichkeit ist immer vorhanden, da ihre Dimensionen ganz willkürlich sind). Unter diesen Umständen können solche Würfel miteinander 1. einen Winkel, 2. eine Kante, 3. eine Seite gemeinsam haben. Der erste Fall entspricht entweder einem tetraedrischen oder einem raumzentrierten kubischen Gitter (diese zwei Möglichkeiten mögen als 1′ und 1″ bezeichnet werden). Der zweite Fall entspricht einem flächenzentrierten, und der dritte einem einfachen kubischen Gitter. Nach der allgemeinen Formel (14)

$$\overline{H}_4 = 7\,\varepsilon^2 a^4 \cos 2\tau\,(-3 + 5\sum_1^3 \lambda_i^4), \tag{22}$$

ergibt sich für den ersten Fall $\left(\lambda_1^2 = \lambda_2^2 = \lambda_3^2 = \frac{1}{3}\right)$,

$$\overline{H}_4^{(1)} = -\frac{28}{3}\varepsilon^2 a^4 \cos 2\tau;$$ für den zweiten $\left(\lambda_i^2 = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$

$$\overline{H}_4^{(2)} = -\frac{7}{2}\varepsilon^2 a^4 \cos 2\tau,$$ und für den dritten $(\lambda_i^2 = 1, 0, 0)$

$$\overline{H}_4^{(3)} = +14\,\varepsilon^2 a^4 \cos 2\tau.$$

Wir sehen also, daß der Minimumwert der Energie (sofern sie in der Entwicklung (7 a) für Nachbaratome durch den ersten von Null verschiedenen Term bestimmt wird) dem dritten Fall entsprechen würde, wenn die Phasendifferenz gleich $\pi/2$ wäre. Diese Möglichkeit wäre für Kreisbahnen natürlich vorhanden (die Kristallstruktur des Diamanten wurde somit derjenigen des Steinsalzes analog). Bei den elliptischen Bahnen ist de facto die einzig mögliche Phasendifferenz $\tau = \pi$. Diese Bedingung schließt von selbst den zweiten Fall aus, da in einem flächenzentrierten kubischen Gitter, wo jedes Atom von zwölf Nachbarn umgeben ist (dichteste Kugelpackung), sie alle gleich sein müssen. Sehen wir dennoch von dieser Bedingung ab und setzen wir $\tau = 0$, so wird sich hier die potentielle Energie eines Atoms gegenüber den zwölf nächsten und sechs ihnen folgenden ($r = d = \sqrt{2}\,.\,R$, $\lambda_i^2 = 1, 0, 0$) zu

$$+\frac{\varepsilon^2 a^4}{R^5}\left[-12\cdot\frac{7}{2} + \frac{6\,.\,14}{\sqrt{2^5}}\right] = -27\,\frac{\varepsilon^2 a^4}{R^5} \qquad (23)$$

ergeben, während sie beim tetraedrischen Gitter sich gleich

$$-38{,}8\,\frac{\varepsilon^2 a^4}{R^5}$$

erweist. Im ersten Augenblick scheint es, daß die Energie des raumzentrierten Gitters (für denselben Wert von R) ungefähr zweimal (arithmetisch) die des Tetraedergitters übertrifft. Sofern nur die Nachbaratome betrachtet werden, ist es sicherlich so für die Fälle 1′ und 1″, denn die Atome sind von vier bzw. acht Nachbarn umgeben. Ziehen wir aber weiter liegende Atome, die im (1″) existieren, im (1′) aber nicht vorhanden sind, in Betracht, d. h. sechs Atome mit Koordinatenzahlen $l_i = \pm 2, 0, 0$ und zwölf andere mit $l_i = +3, +1, +1$ ($\sum_1^3 l_i = 5$) so erhalten wir für $Z_{l_1 l_2 l_3}\left(\frac{R}{r}\right)^5(-3 + 5\sum\lambda_i^4)$ (vgl. Tabelle 2) $6\cdot\left(\frac{3}{4}\right)^{5/2}\cdot 2 = 5{,}81$ und $12\,.\left(\frac{3}{11}\right)^{5/2}\cdot 0{,}43 = 0{,}20$, so daß der summare Anteil aller dieser Atome

$$5{,}81 + 0{,}20 - 5{,}33 = +0{,}68$$

positiv ist, also den absoluten Wert der Energie im Gegensatz zu (1') herabsetzt. Aus dem Prinzip der kleinsten potentiellen Energie folgt, daß der Diamant ein tetraedrisches Kristallgitter besitzen muß, im Einklang mit den empirischen Tatsachen.

Die Tatsache, daß Carborund (SiC) fast dieselbe Kristallstruktur und sehr analoge Eigenschaften (z. B. Härte) wie Diamant hat, zeigt, daß die Atombindung in beiden Fällen derselben Art sein muß. Wir können daraus schließen daß im SiC die äußeren Elektronen von Si und C dieselbe Umlaufszeit haben, d. h. daß diese Atome „gegenseitig synchronisiert" werden (siehe oben). Dasselbe gilt wahrscheinlich für AlN und vielleicht für manche andere homöopolare Verbindungen.

III. Teil. Die elektrische Theorie heteropolarer Kristalle (Steinsalztypus).

§ 8. Wie zuerst von Born gezeigt wurde, kann die potentielle Energie eines heteropolaren Kristalls durch eine Formel von der Art

$$U = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^n} \tag{24}$$

dargestellt werden. Hier bedeutet R die Entfernung zwischen zwei Nachbarionen (oder irgend eine ihr äquivalente Strecke); die Koeffizienten A und B entsprechen dem nullten und dem n-ten Gliede der Reihe (7 a). In der Bornschen Theorie ist es nur der Koeffizient A, der rationell durch die Formel $A = \alpha e^2 N$ festgestellt wird, wo N die Anzahl der Ionen mit der Ladung $+e$ (oder $-e$), und α ein rein arithmetischer Faktor („Madelungsche Konstante"), abhängig von der Gitterart, ist. Was den Koeffizienten B und den Exponenten n angeht, so werden sie mit Hilfe der Beziehung $\left(\frac{dU}{dR_0}\right) = 0$, d. h.

$B = \frac{A}{n} R_0^{n-1}$, und

$$\varkappa = \frac{R_0^3}{9V_0}\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_0$$

bestimmt, wo die normale Entfernung R_0 und der Kompressibilitätsmodul $\varkappa$ aus den experimentellen Daten genommen werden. Born hatte weiter noch hervorgehoben, daß der Exponent n im Falle von Ionen kubischer Symmetrie 9 betragen sollte, während für die Symmetrie niederer Art (z. B. den alten ringartigen Atommodellen entsprechend) $n = 5$ wird. In beiden Fällen war die Möglichkeit irgend einer Phasenbeziehung zwischen verschiedenen Atomen ausgeschlossen oder vielleicht eher ignoriert. Die ursprünglichen Ausführungen von Born, in denen er die kubische Struktur der Ionen zu beweisen

versuchte[1]), basierten auf einem statischen Modell; die von ihm angewandte Methode führte selbst in diesem stark vereinfachten Falle zu großen Schwierigkeiten. Wir werden zunächst zeigen, daß die in § 1 und 2 entwickelte Methode dieselben Resultate für dynamische Modelle beliebiger Art ergibt, wenn sie nur mit der kubischen Symmetrie im Einklang stehen. Hinsichtlich der Einfachheit läßt die hier angeführte Methode nichts zu wünschen übrig. Sind die Koordinatenachsen $X_1 X_2 X_3$ den Seiten des Symmetriewürfels des betreffenden Ions parallel, so müssen die Mittelwerte seiner elektrischen Momente den Beziehungen $\overline{e(2,0,0)} = \overline{e(0,2,0)} = \overline{e(0,0,2)}$, $\overline{e(4,0,0)} = \overline{e(0,4,0)} = \overline{e(0,0,4)}$ usw. genügen, wobei die Momente ungerader Ordnung offenbar Null werden. Daraus folgt, daß der Mittelwert des Potentials φ entsprechend der Reihenentwicklung (2) in die Formel

$$\overline{\varphi} = \overline{\varphi^{(0)}} + \overline{\varphi^{(4)}} + \overline{\varphi^{(6)}} + \cdots \tag{20}$$

verwandelt wird. Das Potential zweiter Ordnung

$$\overline{\varphi^{(2)}} = \frac{\overline{e(2,0,0)}}{2!} \sum_k \frac{\partial^2 (1/r)}{\partial x_k^2}$$

verschwindet ebenso wie die sämtlichen Potentiale ungerader Ordnung, und es bleiben

$$\varphi^{(0} = \frac{e}{r}, \quad \varphi^{(4)} = \frac{\overline{e(4,0,0)}}{4!} \sum_k \frac{\partial^4 (1/r)}{\partial x_k^4} + \frac{\overline{e(2,2,0)}}{2!\,2!} \sum_{i<k} \frac{\partial^4 (1/r)}{\partial x_i^2 \, \partial x_k^2} \quad \text{usw.}$$

übrig. Die mittlere potentielle Energie dieses Ions (S) in bezug auf ein anderes (S') derselben oder der entgegengesetzten Art, ergibt sich, wenn ihre Symmetriewürfel parallel sind, bei Abwesenheit irgendwelcher konstanten Phasenbeziehungen zwischen ihnen zu [vgl. (8a)]

$$\overline{u} = \overline{u^{(0)}} + \overline{u^{(4)}} + \overline{u^{(6)}} + \cdots \tag{20a}$$

wo

$$u^{(0)} = e' \overline{\varphi}, \quad \overline{u^{(4)}} = \frac{\overline{e'(4,0,0)}}{4!} \sum_{k'} \frac{\partial^4 \overline{\varphi}}{\partial x_{k'}'^4} + \frac{\overline{e'(2,2,0)}}{2!\,2!} \sum_{i'<k'} \frac{\partial^4 \overline{\varphi}}{\partial x_{i'}'^2 \, \partial x_{k'}'^2} \quad \text{usw.}$$

Setzen wir in diese Ausdrücke die Reihenentwicklung (20) für $\overline{\varphi}$ ein, so erhalten wir

$$\overline{u} = \overline{u^{(0,0)}} + (\overline{u^{(0,4)}} + \overline{u^{(4,0)}}) + (\overline{u^{(0,6)}} + \overline{u^{(6,0)}}) + \overline{u^{(4,4)}} + (\overline{u^{(4,6)}} + \overline{u^{(6,4)}}) + \cdots, \tag{20b}$$

wobei $\overline{u^{(n,n')}}$ durch (6a) mit $\overline{e(n_1,n_2,n_3) \cdot e'(n_1',n_2',n_3')} = \overline{e(n_1,n_2,n_3)} \cdot \overline{e'(n_1',n_2',n_3')}$ gegeben ist. Im Falle von Ionen mit entgegengesetzten

[1]) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.

Ladungen ($e' = -e$), aber einer ähnlichen Elektronenhülle (wie z. B. $\dot{K}$ und $\overline{Cl}$), müssen die $\overline{U^{(n,0)}}$ und $\overline{U^{(0,n)}}$ der Größe nach ungefähr einander entgegengesetzt gleich sein; dann verwandelt sich die Formel (20 b) in

$$\bar{u} = -\frac{e^2}{r} + \frac{\overline{H_8}}{r^9} + \frac{\overline{H_{10}}}{r^{11}}, \tag{25 c}$$

wo $\overline{H_8} = \overline{Y_{4,4}}$.

Es ist zu bemerken, daß für gleichnamige Ionen ($e' = +e$) annähernd $\overline{u^{(n,0)}} = \overline{u^{(0,n)}}$ ist, so daß die vorhergehende Gleichung ihre Gültigkeit verliert. Wenn wir aber die relativen Energien aller Ionen im Kristallgitter addieren, so fallen die entsprechenden Werte für entgegengesetzte Paare aus, und es ergibt sich als totale Energie eines Kristalls aus N Ionen jeder Art bestehend:

$$U = -\frac{N\alpha e^2}{R} + \frac{B}{R^9}, \tag{25 d}$$

was der Bornschen Formel (19) für $n = 9$ entspricht.

§ 9. Wir wollen hier nicht näher auf die Berechnung des Koeffizienten α eingehen, da diese Aufgabe für verschiedene Gitterarten von Madelung[1]) und besonders allgemein von Ewald[2]) gelöst ist. Es bleibt aber der Koeffizient B von Born völlig unbestimmt, aus Mangel sowohl an passenden mathematischen Mitteln als auch an einem genügenden Atommodell. Die hier angewandte Methode erlaubt die Rechnung in einer äußerst einfachen Weise ohne genaue Kenntnisse der Elektronenstruktur der betreffenden Ionen durchzuführen.

Nehmen wir also an, daß sie kubische Symmetrie besitzen, und daß ihre Symmetriewürfel einander parallel sind, so erhalten wir auf Grund von (6)

$$\begin{aligned}\overline{Y_{4,4}} = &\frac{\overline{e(4,0,0)} \cdot \overline{e'(4,0,0)}}{4!\,4!}(\Sigma[8,0,0] + 2\Sigma[4,4,0])\\ &+ \frac{\overline{e(4,0,0)} \cdot \overline{e'(2,2,0)}}{4!\,2!\,2!}(\Sigma[6,2,0] + \Sigma[4,2,2])\\ &+ \frac{\overline{e(2,2,0)} \cdot \overline{e'(4,0,0)}}{2!\,2!\,4!}(\Sigma[6,2,0] + \Sigma[4,2,2])\\ &+ \frac{\overline{e(2,2,0)} \cdot \overline{e'(2,2,0)}}{2!\,2!\,2!\,2!}(\Sigma[4,4,0] + 2\Sigma[4,2,2]).\end{aligned}$$

[1]) Phys. ZS. **19**, 524, 1918.
[2]) Ann. d. Phys. **64**, 253, 1921.

Beachten wir dabei die Identitäten $\Sigma[8,0,0] + \Sigma[6,2,0] = 0$, $\Sigma[6,2,0] + 2\Sigma[4,4,0] = 0$ und $\Sigma[4,2,2] = 0$, welche aus (4) folgen, so ergibt sich

$$\overline{Y_{4,4}} = \left\{2 \cdot \frac{\overline{e(4,0,0)} \cdot \overline{e'(4,0,0)}}{4!\,4!} - \frac{e(4,0,0 \cdot e'(2,2,0) + e'(4,0,0) \cdot e(2,2,0)}{4!\,2!\,2!} + \frac{1}{2} \frac{\overline{e(2,2,0)} \cdot \overline{e'(2,2,0)}}{2!\,2!\,2!\,2!}\right\} \Sigma[8,0,0],$$

oder wenn wir die Verhältnisse $e(4,0,0) : e(2,2,0)$ und $e'(4,4,0) : e'(2,2,0)$ bzw. mit γ und γ' bezeichnen

$$\overline{Y_{4,4}} = \left(1 - \frac{3}{\gamma}\right)\left(1 - \frac{3}{\gamma'}\right) \frac{\overline{e(4,0,0)} \cdot \overline{e'(4,0,0)}}{288} \Sigma[8,0,0]. \quad (21)$$

Für Ionen mit ähnlich gebauten äußeren Elektronenhüllen (soweit die Wirkung der inneren Elektronen auf die gegenseitige Energie vernachlässigt werden kann) haben wir notwendigerweise $\gamma = \gamma'$ und folglich

$$\overline{Y_{4,4}} = \left(1 - \frac{3}{\gamma}\right)^2 \frac{\overline{e(4,0,0)} \cdot \overline{e'(4,0,0)}}{288} \Sigma[8,0,0]. \quad (21\,a)$$

Da nun die Momente $\overline{e(4,0,0)} = S\varepsilon\,\overline{\xi_1^2}$ und $\overline{e'(4,0,0)} = S'\varepsilon'\,\overline{\xi_1'^4}$ beide negativ sind ($\varepsilon = \varepsilon' = -4{,}77 \cdot 10^{-10}$), so folgt, daß das Zeichen von B durch den Ausdruck (außer dem Fall von $\gamma = 3$[1]) festgesetzt wird:

$$\Sigma[8,0,0] = \sum_1^3 105\,(105 - 3780\,\lambda_i^2 + 20\,790\,\lambda_i^4 - 36\,036\,\lambda_i^6 + 19\,305\,\lambda_i^8),$$

wo λ_1, λ_2, λ_3 die Richtungskosinus der Verbindungslinie 00′ zweier Ionenzentren sind. Für die einander nächsten Ionen in kubischen Gittern gewöhnlicher (symmetrischer) Typen fällt diese Linie entweder mit der einen der Koordinatenachsen zusammen, welche den Seiten des Symmetriewürfels parallel angenommen werden (wie z. B. in NaCl) oder mit einer der Hauptdiagonalen (CsCl, ZnS, CaF_2). Im ersten Falle müssen wir haben $\lambda_1^2 = 1$, $\lambda_2 = \lambda_3 = 0$, also $\Sigma[8,0,0] = 10 \times 384$, und im zweiten $\lambda_1^2 = \lambda_2^2 = \lambda_3^2 = 1/3$, also $\Sigma[8,0,0] = 105 \times 176$. Beiden Möglichkeiten entspricht ein positives B. Dies zeigt ausdrücklich, daß die Anziehungskraft zwischen zwei Nachbarionen, die dem ersten Term der Formel (20 c) entspricht, durch die vom zweiten Term ausgedrückte Abstoßungskraft ausgeglichen werden kann, wie es auch wirklich von Born angenommen wurde.

Es ist natürlich klar, daß dies nicht für ein jedes Ionenpaar gelten kann. Es kann leicht bewiesen werden, daß der Mittelwert

[1]) Dieser Fall entspricht einer radial symmetrischen Verteilung der Ladungen.

von $\Sigma[8,0,0]$ für alle möglichen Richtungen der Linie OO' Null wird[1]). Wenn er also für die hervorgehobenen Richtungen positiv ausfällt, so muß er für andere negativ sein. Auf den ersten Anblick würde das heißen, daß nach dem Prinzip der kleinsten potentiellen Energie die gegenseitige Lage der Nachbarionen in heteropolaren Kristallen dem größten negativen Werte von $\Sigma[8,0,0]$ entsprechen müsse, anders, als es in Wirklichkeit der Fall ist. Man muß aber beachten, daß solche Lagen auch mit jeglicher symmetrischer Anordnung unvereinbar wären. Nur im Falle einer symmetrischen Anordnung ist es aber möglich, daß ein jedes Ion von entgegengesetzt geladenen Ionen umgeben ist, wie es tatsächlich nach dem Prinzip des Energieminimums gefordert wird. Bezeichnen wir die Anzahl dieser entgegengesetzt geladenen Nachbarn mit s, so vermögen wir die Kristallgitter heteropolarer binärer Substanzen in drei Hauptklassen einzuteilen, entsprechend $s = 4$, $s = 6$ und $s = 8$ (der größte mögliche Wert ist $s = 12$, der der engsten Packung entspricht und nur bei homöopolaren Substanzen, wie z. B. den Metallen auftreten kann). Der erste Typus ($s = 4$) ist durch eine tetraedrische Anordnung der Ionen in den Zn S-Kristallen realisiert; die zweite $s = 6$ durch das einfache kubische Gitter im Steinsalz, Sylvin usw., den dritten Typus finden wir bei den Caesiumsalzen (CsCl, CsBr). Der häufigste ist der Steinsalztypus, während vom Standpunkt des Prinzips der kleinsten Energie der letzte Fall besonders günstig erscheinen dürfte.

Es ist klar, daß diese Verschiedenheiten durch eine so einfache Theorie, die nur zwei Reihenglieder in der Entwicklung der Energie in Betracht zieht, kaum aufgeklärt werden. Daß diese Theorie ungenügend ist, wird dadurch klargemacht, daß der Exponent n der Bornschen Formel (19) in Wirklichkeit nicht immer gleich 9 ist. Sie gilt als eine genügend gute Annäherung für die Kristalle der Alkalihalogenide des Steinsalztypus, während Born für ZnS aus der Kompressibilität $n = 5$ findet[2]). Er erklärt dies Resultat durch die Annahme, daß die $\overset{++}{\text{Zn}}$- und $\overset{--}{\text{S}}$-Ionen eine Symmetrie niederer Ordnung

[1]) Setzen wir $\lambda_i = \cos\Theta$, so haben wir für den Mittelwert einer beliebigen Funktion von λ_i, $\overline{f(\cos\Theta)} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi} f(\cos\Theta)\,.\,2\pi\sin\Theta\,d\Theta = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} f(\lambda)\,d\lambda$, woraus sich $\overline{\lambda_i^{2n}} = \frac{1}{2n+1}$ und folglich $\overline{\Sigma[8,0,0]} = 0$ ergibt. Das obige Resultat ist ein Spezialfall des wohlbekannten Lehrsatzes über die Orthogonalität der Kugelfunktionen verschiedener Ordnung; da doch die Symbole $[n_1, n_2, n_3]$ die einfachsten Funktionen dieser Art darstellen, so müssen wir im allgemeinen haben $\overline{[n_1, n_2, n_3]} = 0$.

[2]) M. Born und Bormann, Ann. d. Phys. **62**, 218, 1920.

haben als die positiven Ionen der Alkalien und der negativen Halogenionen [so daß die elektrischen Momente zweiter Ordnung $e(2,0,0)$, $e(0,2,0)$ und $e(0,0,2)$ verschiedene Mittelwerte haben]. Eine solche Erklärung scheint mir unzutreffend, denn es ist ganz sicher, daß $\bar{S}$-Ionen dieselbe (Argon-)Struktur wie die $\bar{Cl}$- und $\dot{K}$-Ionen haben müssen. Wenn es sogar im Falle der $\dot{\dot{Z}}n$-Ionen anders wäre, d. h. wenn diese eine ausgeprägte Axialsymmetrie hätten, so würde der Exponent n gleich 7, aber gewiß nicht gleich 5 sein.

Es gibt eine andere Möglichkeit, daß sich nämlich die Terme $\overline{U^{(4,0)}}$ und $\overline{U^{(0,4)}}$ im Falle der $\dot{\dot{Z}}n$- und $\bar{\bar{S}}$-Ionen nicht kompensieren. Aber dasselbe sollte auch in allen anderen Fällen gelten, wo Ionen von sehr verschiedenen Größen (wie z. B. Na und Rb) in Verbindung stehen, und wenn trotzdem n gleich 9 herauskommt.

Es bleibt noch die Erklärung übrig, daß nämlich im Gegensatz zur Bornschen Ansicht (auf die sich die oben angeführten Berechnungen gründen) unveränderliche Phasenverhältnisse zwischen Ionen $\dot{\dot{Z}}n$ und $\bar{\bar{S}}$ bestehen, und zwar von derselben Art wie die, welche zwischen den Kohlenstoffatomen im Diamanten herrschen[1]).

Ist diese Ansicht richtig (s. § 3), so können wir für die potentielle Energie heteropolarer Kristalle und besonders des ZnS, welches dieselbe Struktur wie Diamant besitzt, einen Ausdruck vom Typus (17) erwarten, dem noch ein Term nullter Ordnung $-N\alpha\frac{e^2}{R}$ hinzugefügt ist, nämlich

$$U = -\frac{A}{R} - \frac{B}{R^5} - \frac{C}{R^7} + \frac{D}{R^9} + \frac{E}{R^{11}},$$

wo die Koeffizienten A, B, C, D, E alle positiv sein müssen.

Andererseits findet Born, daß beim ZnS die potentielle Energie durch die Formel

$$U = -\frac{A}{R} + \frac{B'}{R^5},$$

wo $B' > 0$, ausgedrückt wird. Es ist gewiß möglich, daß die letztere Formel unrichtig, die erstere aber richtig ist, weil für eine genügende Anzahl von Reihengliedern, deren Koeffizienten empirisch auszuwerten sind, man sicherlich „mit dem Experiment in Einklang stehende Resultate“ erhalten kann. Aber auch die entgegengesetzte Alternative ist möglich. Die Bornsche zweigliedrige Formel hat in Wirklichkeit mit passenden Werten von n und B (während A theoretisch berechnet

[1]) Es ist selbstverständlich, daß solche Phasenrelationen zwischen gleichen Ionen, da sie sich in identischen Bedingungen finden, gewiß vorhanden sein müssen.

ist) gute Resultate für die potentielle Energie der entsprechenden Kristalle im Normalzustand ergeben (wenn für die normale Entfernung R_0 die experimentell gefundenen Zahlen eingesetzt sind). Das Hinzufügen von negativen Reihengliedern muß die Energie in der Weise vermindern, daß es kaum möglich wäre durch positive Terme höherer Ordnung diese Verminderung zu kompensieren (wenn R_0 konstant ist). Der Diamant ist sicherlich eine sehr feste Substanz, obgleich er aus neutralen Atomen aufgebaut ist. Wenn bei heteropolaren Kristallen außer einer Coulombschen Anziehung von entgegengesetzten Ionen noch eine durch Phasenverhältnisse bewirkte existiert, so müßten diese Kristalle noch fester als der Diamant sein, was den Tatsachen widerspricht.

Wenn also Phasenverhältnisse zwischen Atomen oder Ionen verschiedener Elemente im Kristallverband vorhanden sind, so müssen sie doch weniger konstant und die Synchronisation nicht so vollständig sein wie im Fall identischer Atome, z. B. der Kohlenstoffatome im Diamanten (oder vielleicht auch zwischen Si- und C-Atomen in Carborund).

Da nun bei den steinsalzartigen Kristallen der Exponent n in der Bornschen Formel (19) gleich 9 ist, so scheint es, daß hier besonders die Frage über die Existenz der interatomaren Synchronisation zu verneinen ist. Unter diesen Umständen kann der Koeffizient B mit Hilfe der Formel (21a) leicht berechnet werden. Wie man sehen wird, erhält man für ihn auf diesem Wege einen viel kleineren Wert als auf Grund der Experimente.

Bei der Berechnung der elektrischen Momente $\overline{e(4,0,0)}$ und $\overline{e(2,2,0)}$ der $\overset{+}{\mathrm{Na}}$- und $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$-Ionen wollen wir von der Wirkung der inneren Elektronen vollständig absehen und annehmen, daß die acht äußeren Elektronen sich auf Kreisbahnen (mit demselben Radius a) um die Hauptdiagonalen der entsprechenden Symmetriewürfel bewegen. Wenden wir hier die Formel (14) an, die im Zusammenhang mit dem Modell des Kohlenstoffatoms von Landé gegeben war und die offenbar in dem betreffenden Fall anwendbar ist, so finden wir

$$\overline{e(4,0,0)} = S\varepsilon\overline{\xi_1^4} = 8\varepsilon\overline{\xi_1^4} = {}^4/_3\,\varepsilon a^4$$

und

$$\overline{e(2,2,0)} = S\varepsilon\overline{\xi_1^2\xi_2^2} = 8\varepsilon\overline{\xi_1^2\xi_2^2} = {}^2/_3\,\varepsilon a^4,$$

was $\gamma = 2$ entspricht. Setzen wir diese Werte in (26a) ein, und erinnern wir uns daran, daß die Summe $\Sigma[8,0,0]$ für Nachbaratome im NaCl-Gitter gleich 105×384 ist, so erhalten wir $\overline{Y_{4,4}} = 15{,}5\,\varepsilon^2 a^8$.

Dieser Ausdruck gilt natürlich nur für Nachbaratome. Da aber H^8/r^9 sehr schnell mit wachsender Entfernung abnimmt, so können wir

uns mit der Berechnung von B nur für die sechs Nachbaratome begnügen und erhalten also

$$B = N.6.15{,}5\,\varepsilon^2 a^8 = N.93.\varepsilon^2 a^8\ ^1).$$

Nun folgt aus der Gleichgewichtsbedingung $\left(\frac{dU}{dR}\right)_0 = 0$, daß $B = \frac{A}{n} R_0^{n-1}$, also in dem hier betrachteten Falle ($A = -N\alpha\varepsilon^2$, $n = 9$, $\alpha = 1{,}75$)

$$\frac{R_0}{a} = \left(\frac{9.93}{1{,}75}\right)^{1/6} = 2{,}15.$$

Die Entfernung zwischen den Zentren zweier benachbarter Ionen muß offenbar größer sein als die Summe ihrer Radien ($2a$). Das oben angeführte Resultat zeigt, daß diese Bedingung zwar erfüllt ist, das Verhältnis R_0/a aber kaum den Grenzwert (2) überschreitet. Es würde also scheinen, daß die äußeren Elektronenhüllen der Nachbarionen im Steinsalz und in anderen Kristallen dieser Art sich beinahe „berühren" müssen. Diese Folgerung widerspricht anderen Kenntnissen über die reellen Dimensionen der Ionen $\overset{+}{\mathrm{Na}}$, $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$ usw. So z. B. bewegt sich nach der Bohrschen Theorie eine Hälfte der äußeren Elektronen des $\overset{+}{\mathrm{Na}}$ und des $\overset{-}{\mathrm{Cl}}$ auf zweiquantigen Ellipsenbahnen, deren Radius bzw. größere Halbachse durch die Gleichung $a = \frac{a_0 \cdot 2^2}{Z}$ bestimmt wird, wo Z die effektive Kernladungszahl bedeutet. Mit $Z = 5$ (was gewiß ein nicht zu großer Wert ist), erhalten wir $a \leqq 0{,}44$ Å.-E. und folglich $R_0 = 1$ Å.-E., während in der Wirklichkeit im Falle des Steinsalzes $R_0 = 2{,}81$ ist. Um dies Resultat mit dem obigen Wert von a zu erhalten, müßte der Koeffizient 15,5 in $\overline{Y_{4,4}}$ um das Tausendfache vergrößert werden. Ich glaube nicht, daß die Durchrechnung von Ellipsenbahnen, welche wir durch Kreisbahnen derselben Hauptquantenzahl ersetzt haben, solch eine Vergrößerung dieses Koeffizienten verursachen könnte. Deshalb scheint mir, daß die zweigliedrige Formel für die Energie unzutreffend ist, daß höhere und vielleicht auch niedrigere Terme in deren Entwicklung in Betracht gezogen werden müssen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut, April 1924.

---

[1]) Eine genauere Ausrechnung, wobei entfernter angeordnete Ionen in Betracht gezogen werden, ergibt statt 6 den Faktor 6,20.

Eine Methode zur Herstellung einkristalliger Metalle.

Von **I. Obreimow** und **L. Schubnikow** in Petersburg.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1924.)

Es wird eine Abänderung der Tammannschen Methode beschrieben, mit deren Hilfe Einzelkristalle von Zinn, Cadmium, Zink, Antimon, Aluminium, Magnesium und Kupfer hergestellt werden konnten.

Die käuflichen Metalle stellen ein Aggregat kleiner Kristalle dar; der Grund dafür liegt darin, daß die Anzahl der Kristallisationszentren bei Metallen ungemein groß ist, weswegen man geschmolzene Metalle, mit Ausnahme des Antimons, auch nicht unter ihren Schmelzpunkt unterkühlen kann (die Geschwindigkeit der Kristallisation der Metalle ist, wie es scheint, nicht zu groß). In den letzten Jahren wurden für die Herstellung großer Stücke einkristalliger Metalle verschiedene Methoden vorgelegt. Die auf diesem Wege erhaltenen Metalle haben ein allgemeines Interesse hervorgerufen, denn ihre Eigenschaften sind von denjenigen der feinkörnigen Metalle völlig verschieden. So hat sich z. B. der Zinkkristall (für diese Zwecke kann nur chemisch reines Zink verwendet werden) als außerordentlich plastisch erwiesen — plastischer als Blei. Eine Belastung von 35 g auf 1 qmm verursachte in ihm bereits bleibende Deformationen; dabei ließ er, ohne zu zerreißen, bleibende Verlängerungen zu, die bis 500 Proz. der ursprünglichen Länge betrugen [1]). Ähnliche Eigenschaften hatte auch das von H. C. H. Carpenter und C. F. Elam erhaltene Aluminium [2]).

Eine leicht zugängliche Methode zur Herstellung einkristalliger Metalle ist die Methode von Czochralski [3]). Diese Methode leidet jedoch an dem Übelstande, daß man hier keine reguläre Form der Kristalle erzielen kann, so daß es sehr schwer oder gar unmöglich ist, die physikalischen Konstanten der Kristalle mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Mechanisch können die erhaltenen Kristalle nicht bearbeitet werden, denn bei der Bearbeitung entstehen tief in den Kristall eindringende bleibende Deformationen.

Andererseits ist die Czochralskische Methode mit ziemlich bedeutenden Kosten verbunden, denn die Metalle müssen im Strahl eines trägen Gases kristallisiert werden. Praktisch leicht lassen sich

---

[1]) G. Gomperz, ZS. f. Phys. **8**, 184, 1922.
[2]) Proc. Roy. Soc. **100**, 329, 1921.
[3]) ZS. phys. Chem. **22**, 219, 1918.

einkristallige Metalle nur in dem Falle herstellen, daß sie leicht schmelzen. Mit der Erhöhung des Schmelzpunktes steigen die Schwierigkeiten der Herstellung ganz beträchtlich. Einige Metalle, wie z. B. Aluminium, sind in der Nähe ihres Schmelzpunktes so plastisch, daß sie unter ihrem eigenen Gewichte zerreissen, aus welchem Grunde es auch sehr schwer ist, große einkristallige Stücke zu erhalten.

§ 2. Als erster hat Tammann einkristallige Metalle dargestellt. Er goß geschmolzenes Wismut in ein kleines Probierglas und schüttete dazu Kieselgur. Die Abkühlung des Probierglases ging sehr langsam vor sich; endlich entstand ein Kristallisationszentrum, welches in Form eines einzelnen Kristalles weiter wuchs und das ganze Probierglas allmählich erfüllte. Dabei entsprach die äußere Form des Kristalles derjenigen des Probierglases. Die Versuche, andere Metalle auf diese Weise zu erhalten, scheiterten aus dem Grunde, daß für sie die Anzahl der Kristallisationszentren wahrscheinlich bedeutend größer als im Falle des Wismuts ist.

Die Tammannsche Methode kann man aber derart abändern, daß sie auch für die übrigen Metalle anwendbar wird. Das Problem besteht im folgenden: Man muß am Anfang des Prozesses ein Kristallisationszentrum erhalten, welches auch weiter wachsen könnte. Am einfachsten schiene es, das geschmolzene Metall von oben her mit einem kleinen Impfkristall in Berührung zu bringen und nachher den ganzen Inhalt des Gefäßes kristallisieren zu lassen, indem man den Kristall von oben abkühlt. Auf diese Weise gelang es Herrn Strelkow im hiesigen Institut, ganze Tiegel mit Zink als einen einzigen Kristall zu kristallisieren. Hierzu ist aber folgendes zu bemerken. Wendet man dies Verfahren an, so entstehen im Metalle Höhlungen, denn das Metall zieht sich beim Erstarren zusammen. Dieser Übelstand wurde auf folgende Weise beseitigt. Dem unteren Ende des das geschmolzene Metall enthaltenden Probierglases wurde die Form einer schmalen Kapillare gegeben. Die Temperatur des Glases wurde etwas über dem Schmelzpunkte des Metalles gehalten. Die Abkühlung begann vom äußersten Ende der Kapillare. Falls das Volumen des Endchens genügend klein ist, enthält es einen einzigen Kristall, welcher eben für die weitere Kristallisation die Rolle des Kristallisationszentrums spielt. Während der Kristall weiter wächst, kann man die höher gelegenen Teile des Glases allmählich abkühlen. Die Kälte fließt durch das geschmolzene Metall; die Bildung neuer Kristallisationszentren ist aber ausgeschlossen, denn die Temperatur des Metalles liegt über dem Schmelzpunkte.

Um das Oxydieren der Metalle zu vermeiden, genügt es, das Probierglas auszupumpen. Dabei werden die im Metalle absorbierten Gase ausgeschieden, wodurch der Kristall an Reinheit und Homogenität gewinnt.

Die Form des erhaltenen Kristalls fällt mit derjenigen des Probierglases zusammen. Um dem Kristalle die gewünschte Form zu erteilen, muß man ein Probierglas von entsprechendem Querschnitt verwenden. Zur Ermittlung einkristalliger Platten wurde das Probierglas abgeplattet. Wünschte man dagegen den Kristall auf einen Widerstand hinsichtlich des Zerreißens zu prüfen, so wurde dem Probierglase die in Fig. 2 angedeutete Form gegeben. In beiden Fällen erhielt man einen einzelnen Kristall, dessen Form derjenigen des Probierglases entsprach.

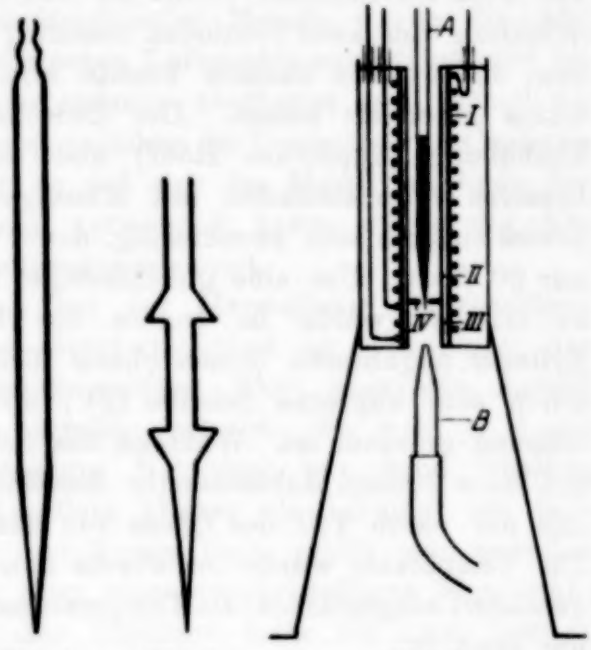


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Im Falle der leichtschmelzenden Metalle: Bi, Sn, Zn, Sb, Mg und Al stieß die Ausführung der Versuche auf keine Schwierigkeiten. Die Einkristalligkeit von Bi, Zn und Sb ist daraus ersichtlich, daß ihre Bruchflächen für das ganze einkristallige Stäbchen den Spaltebenen parallel ausfallen. Im Falle des Zinks sind die Bruchflächen durchweg schraffiert, und die Striche liegen einander für das ganze Stäbchen parallel. Die Einkristalligkeit des Zinns wird folgendermaßen festgestellt: Dehnt man das Stäbchen über die Elastizitätsgrenze hinaus, so erscheinen auf seinen Seitenflächen Spuren der Gleitungsebenen in Form von Ellipsen, deren Achsen längs des ganzen Stäbchens einander parallel sind. Die Einkristalligkeit des Al und des Mg wurde mittels der Röntgenstrahlen geprüft.

Das Al kann man nur in sehr hartflüssigem Glase kristallisieren; das Glas muß nämlich in der Nähe des Schmelzpunktes des Aluminiums hart bleiben und dem äußeren Luftdrucke widerstehen. Im Quarz darf man das Al nicht schmelzen, denn es reduziert das Silicium des Quarzes und bildet mit ihm eine Legierung. Zwar wird das Glas

ebenfalls reduziert, dies geschieht jedoch in einem geringen Maße, denn die dünne Oxydschicht, die das Metall bedeckt, schützt das Glas gegen die Wirkung des Al, so daß die Reduktion nur im Kapillarendchen des Probierglases merkbar wird. Mit dem Magnesium muß man mit größter Vorsicht operieren, denn dieses Metall reduziert im flüssigen Zustande das Glas sehr stark; aus diesem Grunde müssen das Schmelzen sowie die Abkühlung sehr rasch geschehen, um das Verunreinigen des Metalles zu vermeiden.

§ 3. Die Fig. 3 stellt den Schmelzofen dar, in welchem das Schmelzen des Metalles geschah. Auf dem inneren Porzellanzylinder (*I*) von 2 cm Durchmesser wurde ein Ni-Cr-Draht aufgewickelt, wobei die Wicklung aus zwei Sektionen bestand; durch Einschalten der oberen, bzw. der unteren Sektion konnte man den entsprechenden Teil des Ofens gesondert heizen. Der Zwischenraum zwischen der äußeren Umhüllung (kupfernes Rohr) und dem Porzellanrohre wurde zur besseren Wärmeisolation mit Kieselgur ausgefüllt. Diese Isolation erwies sich als sehr zweckmäßig, denn bei 400° verbrauchte der Ofen nur 80 Watt. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Ofen zu erzielen, wurde im Innern des Porzellanrohres ein kupferner Zylinder angebracht, dessen oberer Teil (*II*) von dem unteren (*III*) durch eine kupferne Scheibe (*IV*) mit einer zentralen 5 mm weiten Öffnung getrennt ist. Während des Schmelzens wurde diese Scheibe mit einer dünnen Asbestscheibe desselben Durchmessers zugedeckt, so daß der obere Teil des Ofens von dem unteren völlig getrennt war. Die Temperatur wurde im oberen sowie im unteren Teile des Ofens gesondert ausgeglichen; die Temperaturschwankungen bei 400° betrugen nur etwa 3°.

Zur Messung der Temperatur wurde in beiden Abteilungen des Ofens je ein Thermoelement angebracht. Das Schmelzen sämtlicher Metalle mußte im Vakuum (etwa 0,01 mm Quecksilber) ausgeführt werden, erstens, um das Oxydieren des Metalles und die Bildung der Höhlungen zu vermeiden, und zweitens, damit das geschmolzene Metall bis zum äußersten Ende der Kapillare der Röhre (*A*) eindringen könne. Die letztere Bedingung ist für die erfolgreiche Herstellung einkristalliger Metalle von besonderer Wichtigkeit.

Vor dem Schmelzen wurde die das Metall enthaltende Glasröhre so angebracht, daß ihr unteres Ende — die Kapillare — die Asbestscheibe (*IV*) durchstieß und 1 bis 2 mm tief in die zweite Abteilung des Ofens eindrang. Dann wurden beide Enden des Ofens verschlossen, das Rohr evakuiert, und das Schmelzen begann, wobei beide Abteilungen des Ofens gleichmäßig geheizt wurden. Manchmal

drang das Metall nicht bis in das äußerste Ende der Kapillare ein; in diesen Fällen wurde es in die Kapillare hineingepreßt, indem man den Druck im Rohre bis auf eine Atmosphäre steigen ließ. Durch entsprechende Erwärmung oder Abkühlung wurde die nötige Temperatur (etwa 10 bis 20° über dem Schmelzpunkt) erreicht. Sodann wurde mit der Abkühlung begonnen. Das untere Ende des Ofens wurde geöffnet, die untere Heizsektion ausgeschaltet, und auf das Ende der Kapillare wurde mittels des mit einer Luftpumpe verbundenen Rohres (*B*) ein Luftstrahl gerichtet. Es ergab sich aus zahlreichen Versuchen, daß die Abkühlung im ersten Stadium, wo das Metall in der Kapillare noch flüssig ist, sehr langsam vorgenommen werden muß. Im Falle leichtschmelzender Metalle wurde die Abkühlung zuerst mittels eines schwachen Luftstrahls ausgeführt, und im Falle hartflüssiger Metalle wurde anfangs überhaupt keine künstliche Luftabkühlung vorgenommen; erst nachdem die Temperatur des unteren Ofens genügend gesunken war, so daß sich das Metall am Ende der Kapillare in den festen Zustand verwandelt hatte, wurde die Abkühlung mit Hilfe des Luftstrahls beschleunigt.

Ein wesentlicher Umstand bei der Herstellung einkristalliger Metalle ist, abgesehen von der Geschwindigkeit der Abkühlung, der Querschnitt der Kapillare, deren größter Wert über die Anzahl der Kristallisationszentren zu urteilen erlaubt. So wird z. B. im Falle des Zinks ein einkristalliger Metallstab nur dann erhalten, wenn der Querschnitt der Kapillare kleiner als 1,5 qmm ist; falls der Querschnitt zwischen 1,5 und 2 qmm liegt, erhält man zuweilen einen einkristalligen, zuweilen aber einen zweikristalligen Metallstab; falls endlich der Querschnitt der Kapillare mehr als 2 mm beträgt, fällt das Metall immer zweikristallig aus. Im Falle des Antimons wurde immer eine Kapillare von 3 qmm Querschnitt angewandt, und man erhielt lauter einkristallige Stäbe. Wenn man nicht zu dicke Kapillaren nimmt und im ersten Stadium die Abkühlung recht langsam ausführt, kann man sicher sein, daß der Stab auch wirklich einkristallig wird. So sind z. B. während der letzten 30 Schmelzungen verschiedener Metalle die letzteren ausnahmslos einkristallig ausgefallen. Der Durchmesser der von uns erhaltenen einkristalligen Stäbe betrug 2 bis 10 mm, und die Länge bis 30 cm.

Die vorliegende Arbeit wurde im Staatlichen Physikalisch-Technischen Institute auf Anregung des Herrn Akademikers A. Joffé durchgeführt.

Die Mittel dazu hat die Wissenschaftlich-Technische Abteilung des Obersten Volkswirtschaftsrates verliehen.

Anmerkung bei der Korrektur: Es gelang L. W. Schubnikow in weiteren Versuchen Kupfereinzelkristalle herzustellen. Kupfer wurde in einem Quarzrohre im Heraeusschen Platinwiderstandsofen geschmolzen. Die Kristallisation ging ohne Schwierigkeiten vor sich. Das Rohr mußte sorgfältig ausgepumpt werden, damit eine große Gasmenge (wahrscheinlich CO), die im Kupfer gelöst war, ausscheiden konnte und damit das Metall keine blasige Struktur erhalte. Das Auspumpen mußte aber vorsichtig geschehen, damit das Gas nicht zu stürmisch ausgeschieden wurde und das Metall sich nicht im Rohre hob oder gar zerspritzte.

Zur Quantentheorie der einatomigen idealen Gase [1]).

Von **Géza Schay** in Budapest.

(Eingegangen am 18. April 1924.)

Auf Grund der allgemeinen statistischen Methode und getrennter Quantelung der Variablen werden exakte Quantenformeln für die thermodynamischen Funktionen der idealen Gase abgeleitet. Aus dieser geht hervor, daß das Entartungsgebiet auf eine verschwindend kleine Umgebung des absoluten Nullpunktes beschränkt ist.

Es zeigen sich zurzeit noch Lücken in der Quantentheorie der idealen Gase. Für hohe Temperaturen haben wir anscheinend gesicherte Resultate [2]), die Theorie der Entartung ist jedoch noch strittig, da sie nach der allgemeinen statistischen Methode nicht zu behandeln war. Man versuchte deshalb die Debyesche Methode der Eigenschwingungen auch auf die idealen Gase auszudehnen [3]). Die Berechtigung dessen scheint aber nicht einwandfrei zu sein, außerdem liefert die Methode für hohe Temperaturen keine richtigen Resultate. Auch Nernst stellte eine Entartungstheorie auf [4]), bei deren Ableitung aber eigenartige Hilfshypothesen notwendig werden.

Ich fand es daher für angezeigt, eine Entartungstheorie zu entwickeln, in der ich mich an die allgemeine statistische Methode halte, und ich konnte auf diesem Wege zu Resultaten gelangen, die von denen der bisherigen Theorien wesentlich abweichen.

1. Für die Theorie der Entartung genügt es, sich auf einatomige Gase zu beschränken, da ja auch mehratomige Moleküle schon bei verhältnismäßig hohen Temperaturen ihre Rotationsenergie verlieren. Wir betrachten also das Gas als ein System von Massenpunkten mit lediglich translatorischer Energie. Als Ausgangspunkt diene die statistische Gleichung für die freie Energie [5]):

$$F = -kT \log \sum e^{-\frac{E_n}{kT}}, \tag{1}$$

wo k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, E_n die Gesamtenergie des Gases in einem seiner quantentheoretisch

---

[1]) Vorgelegt der k. Ung. Akad. d. Wissenschaften in ihrer Sitzung am 14. April 1924.

[2]) Sackur, Ann. d. Phys. **40**, 67, 1911; Tetrode, ebenda **38**, 434 u. **39**, 255; Stern, Phys. ZS. **14**, 629, 1913.

[3]) Tetrode, Phys. ZS. **14**, 212, 1913; Keesom, ebenda **15**, 695, 1914; Sommerfeld, Gött. Vortr. Leipzig 1914.

[4]) Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 83, 1916.

[5]) Vgl. Planck, Wärmestrahlung, 5. Aufl., Gl. 433.

zulässigen Zustände bedeuten. Die Summation ist über alle diese möglichen Zustände zu erstrecken. Das Problem ist mit der geeigneten Berechnung der Zustandssumme eigentlich gelöst. Zunächst berechnen wir die Zustandssumme eines einzelnen Gasatoms. Seine Energie ist allgemein:

$$\varepsilon = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \varepsilon_0. \tag{2}$$

Die Quantenbedingungen stelle ich nach dem Vorgange von E. Bródy [1]) für die drei Impulse nach den Koordinatenrichtungen einzeln auf. Denken wir das Gas in einem Würfel von der Kantenlänge $a = V^{1/3}$ eingeschlossen, so wird, das Phasenintegral längs der Kante hin- und zurückgenommen,

$$2\int_0^a m\dot{x}\,dx = n'h \quad \text{usw.},$$

woraus

$$\left.\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{n'h}{2ma}, \\ \dot{y} &= \frac{n''h}{2ma}, \\ \dot{z} &= \frac{n'''h}{2ma}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und analog

Diese Werte in (2) eingesetzt:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8ma^2}(n'^2 + n''^2 + n'''^2) + \varepsilon_0. \tag{4}$$

Führen wir die Bezeichnung ein:

$$\frac{h^2}{8ma^2k} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}k} = \Theta, \tag{5}$$

so wird die Zustandssumme des einzelnen Atoms:

$$e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot \sum_{n'=0}^{\infty}\sum_{n''=0}^{\infty}\sum_{n'''=0}^{\infty} e^{-\frac{\Theta}{T}(n'^2 + n''^2 + n'''^2)}. \tag{6}$$

Da die drei Quantenzahlen voneinander unabhängig sind, kann man statt dessen

$$e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot \left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}\right]^3 \tag{7}$$

schreiben.

Um nun zur Zustandssumme des ganzen Gases zu gelangen, hat man sich nach Planck das Gas als ein Gebilde von $3N$ Freiheits-

[1]) Bródy, Sitzungsber. d. Ung. Akad. **36**, 98, 1918, und ZS. f. Phys. **6**, 79, 1921.

graden zu denken, wovon auf je ein Atom 3 entfallen. Jedes Atom liefert also zur Zustandssumme einen Faktor von der Form (7), man hat also diesen Ausdruck auf die N-te Potenz zu erheben. Andernteils aber hat man wegen der Gleichwertigkeit und Vertauschbarkeit der einzelnen Atome mit der Zahl der möglichen Permutationen, also mit $N!$ zu dividieren.

Für $N!$ den Stirlingschen Ausdruck $(N/e)^N$ gesetzt, erhält man so aus (7) und (1) für die freie Energie des Gases:

$$F = -NkT\log\left\{\frac{e}{N}\left[\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}\right]^3\right\} + N\varepsilon_0. \tag{8}$$

Hieraus folgen die übrigen thermodynamischen Funktionen:

Entropie:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\log\left\{\frac{e}{N}\left[\sum e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}\right]^3\right\} + \frac{3\,Nk\Theta}{T}\cdot\frac{\sum n^2 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}}{\sum e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}}; \tag{9}$$

Energie:

$$E = F + TS = 3\,Nk\Theta\cdot\frac{\sum n^2 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}}{\sum e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}} + N\varepsilon_0; \tag{10}$$

Atomwärme:

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3\,Nk\Theta^2}{T^2}\left[\frac{\sum n^4 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}}{\sum e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}} + \left\{\frac{\sum n^2 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}}{\sum e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}}\right\}^2\right]; \tag{11}$$

Druck:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial \Theta}\cdot\frac{d\Theta}{dV} = \frac{2\,Nk\Theta}{V}\cdot\frac{\sum n^2 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}}{\sum e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}}; \tag{12}$$

schließlich:

$$pV = \frac{2}{3}(E - E_0).$$

2. Aus den obigen Gleichungen erhält man für hohe Temperaturen, wo man statt der angedeuteten Summationen bekanntlich integrieren kann, die bekannten idealen Gasgesetze, einschließlich der richtigen chemischen Konstanten. Ein Maß dafür, was wir unter hoher Temperatur zu verstehen haben, wo also das Entartungsgebiet aufhört, um in das normale Gebiet überzugehen, gibt die charakteristische Temperatur Θ an.

Wie man aus (5) sieht, hängt Θ von der Masse des Moleküls des Gases ab, wird also bei Wasserstoff am größten sein. Aber auch hier

erhält man für ein Mol im Normalvolumen (22,411) den ungemein kleinen Wert:

$$\Theta = 5{,}91 \cdot 10^{-17},$$

und wenn man auch das Volumen tausendmal kleiner nimmt, wird Θ nur hundertmal größer, also noch immer verschwindend klein. Das Resultat meiner Berechnung ist also, daß bei idealen Gasen das Entartungsgebiet unterhalb jeder der Messung je zugänglichen Temperaturgrenze liegt, so daß es praktisch keine Entartung gibt. In der Kleinheit der charakteristischen Temperatur ergibt sich der wesentlichste Unterschied obiger Berechnungsweise den bisherigen Entartungstheorien gegenüber.

Aber auch was die Grenzwerte der thermodynamischen Funktionen für den absoluten Nullpunkt anbelangt, zeigen sich Unterschiede. Aus (8) bis (12) ergibt sich nämlich [1]):

$$\lim_{T=0} F = \lim_{T=0} E = N\varepsilon_0 = E_0; \tag{13}$$

$$\lim_{T=0} S = Nk(1 - \log N); \tag{14}$$

$$\lim_{T=0} C_v = 0; \quad \lim_{T=0} p = 0. \tag{15}$$

Nach der Eigenschwingungsmethode ergibt sich ein endlicher Grenzwert des Druckes, und die Entropie nimmt nur bis 0 ab, während nach (14) ihr Grenzwert negativ endlich ist. Dies letztere ist nach

---

[1]) Da die Grenzübergänge nicht ganz einfach sind, soll hier die Beweisführung angedeutet werden. Nehmen wir z. B. den Ausdruck (9) für die Entropie. Der Grenzwert der Reihe $\sum_0^\infty e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}$ ist das konstante erste Glied $+1$. Zu untersuchen bleibt also noch $\frac{1}{T} \cdot \sum_0^\infty n^2 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2}$. Betrachten wir den Summanden als stetige Funktion von n, so hat diese für $n_{max} = \sqrt{T/\Theta}$ ein Maximum und ist darüber hinaus monoton sinkend. Wählen wir nun die positive ganze Zahl K so, daß $K > n_{max}$, und spalten die unendliche Summe bei $K+1$ in zwei Teile, so gilt jedenfalls:

$$\sum_{K+1}^\infty n^2 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2} < \int_K^\infty n^2 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2} . dn < \int_0^\infty n^2 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2} . dn = \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4}.$$

Für den fraglichen Grenzwert hat man also:

$$\lim_{T=0} \frac{1}{T} \cdot \sum_0^\infty n^2 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2} \leq \lim_{T=0} \frac{1}{T} \left[\sum_0^K n^2 e^{-\frac{\Theta}{T}n^2} + \left(\frac{T}{\Theta}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4}\right],$$

und da die hier noch vorkommende Summe endlich ist, kann man mit T gliedweise dividieren, und hat für jedes Glied einzeln den Grenzwert 0. Analog sind die übrigen Grenzwerte zu ermitteln.

der statistischen Definition der Entropie eine Unmöglichkeit und beleuchtet nur wieder die Tatsache, daß es beim absoluten Nullpunkt eigentlich keine Thermodynamik gibt, denn die thermodynamischen Funktionen verlieren ihre Bedeutung in dem Maße, als das System seine Freiheitsgrade einbüßt.

Zusammenfassung. Im vorhergehenden wird der Versuch gemacht, die Entartung der idealen Gase nach der allgemeinen statistischen Methode zu behandeln. Auf diese Weise ergibt sich, daß das Entartungsgebiet auf eine unmeßbar kleine Umgebung des absoluten Nullpunktes beschränkt ist. Wesentlich ist dabei die Bemerkung, daß dies nur so lange gilt, als die Gasatome als Massenpunkte zu behandeln sind, deren Ausdehnung und gegenseitige Beeinflussung vernachlässigt werden kann, das Gas sich also in genügend verdünntem Zustande befindet.

Budapest, den 30. März 1924.

Die Verdienste Leonhard Eulers um den Potentialbegriff.

Von **Rudolf Brenneke** in Rostock.

(Eingegangen am 23. April 1924.)

Im Anschluß an die Arbeit Edm. Hoppes über „Prioritätsfragen“ (22. Band, 6. Heft dieser Zeitschrift) wird die Einführung des Potentialbegriffes behandelt und der Prioritätsnachweis erbracht, daß weder Lagrange noch Laplace, sondern Euler der eigentliche Begründer der Potentialtheorie ist.

In der historischen Literatur werden allgemein Lagrange und Laplace als die Begründer der Potentialtheorie bezeichnet. Daß vor ihnen bereits Euler den Potentialbegriff vollkommen kennt, ist noch niemals gewürdigt worden. Zwar erwähnt Haas [1]) zwei Stellen aus Eulers Mechanik und „theoria motus“ in seiner Entstehungsgeschichte des Potentialbegriffs; aber gerade die Arbeiten Eulers, worin er den Potentialbegriff in derselben Allgemeinheit einführt, wie später Lagrange und Laplace, finden auch bei ihm keine Erwähnung. Eine Anmerkung in Lorenz' [2]) hydrodynamischem Werke verweist nur auf die Brandessche Übersetzung [3]) der hydrodynamischen Arbeiten Eulers, ein Werk, das mehr eine feine Bearbeitung (nach Brandes eigenen Worten) als eine genaue Übersetzung ist und gerade an den entscheidenden Stellen andere und an Stelle von Resultaten Eulers unmittelbar Untersuchungen von Laplace, d'Alembert und Brandes selbst bringt, so daß dasselbe für historische Untersuchung gar keinen Wert hat.

Zum ersten Male stößt Euler schon 1736 in seiner Mechanik [4]) auf den Potentialbegriff, und zwar bei der Behandlung der ebenen Zentralbewegung. Wir finden hier in der Schreibweise der Variationsrechnung den Ausdruck:

$$dv = Pdx,$$

wo v die einer Geschwindigkeit zukommende Fallhöhe, P die wirkende Kraft und x der Abstand eines Bahnpunktes M vom Zentrum C ist. Euler erkennt schon hier klar, daß eine Integration nur möglich wird, wenn P eine Zentralkraft ist: „... et si P a distantia MC pendeat, poterit $\int P dx$ exhiberi.“

---

[1]) Haas, Die Grundgleichungen der Mechanik, S. 140.

[2]) Lorenz, Technische Hydromechanik 1910, S. 464.

[3]) Brandes, Die Gesetze des Gleichgewichts und der Bewegung flüssiger Körper. Leipzig 1806.

[4]) Mechanica sive motus scientia, analytice exposita. Tom. alter, Leipzig 1912, S. 75.

In einer Arbeit aus dem Jahre 1751, die das Maupertuissche Prinzip der kleinsten Aktion behandelt[1]), führt Euler einen besonderen Namen ein für den Ausdruck:

$$\Phi = \int V dv + \int V' dv' + \int V'' dv'' \text{ usw.}$$

Er nennt ihn „effort", das Kraftvermögen oder die Arbeit der wirkenden Kräfte V, V', V''.

Ein Jahr später (1752) beschäftigen ihn dann Flüssigkeitsbewegungen: „Principia motus fluidorum"[2]). Nach Aufstellung der Kontinuitätsgleichung für inkompressible Flüssigkeiten, zunächst für ebene, dann für räumliche Strömungen, diskutiert er die Integrationsmöglichkeit der Bewegungsgleichungen und findet rein analytisch, daß die Ausdrücke:

$$dS = u\,dx + v\,dy \quad \text{in der Ebene}$$

und $$dS = u\,dx + v\,dy + w\,dz \quad \text{im Raum}$$

vollständige Differentiale sein müssen. Das Resultat der Untersuchungen ist die Aufstellung der Laplaceschen Gleichung, die an dieser Stelle zum ersten Male in der mathematischen Literatur auftritt: „Quaestio autem huc redit : ut definiatur, quales functiones ipsarum x, y et z pro S assumi debeant, ut etiam fiat:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

seu cum sit $u = \frac{\partial S}{\partial x}$, $v = \frac{\partial S}{\partial y}$, $w = \frac{\partial S}{\partial z}$, ut sit:

$$\frac{\partial\partial S}{\partial x^2} + \frac{\partial\partial S}{\partial y^2} + \frac{\partial\partial S}{\partial z^2} = 0$$[3]).

Das Geschwindigkeitspotential ist damit definiert, und seine charakteristischen Eigenschaften sind von Euler erkannt. Wirken nun die drei Kraftkomponenten Q, q, Φ auf ein Flüssigkeitsteilchen, so ist der auf dieses ausgeübte Druck bestimmt durch die Gleichung[4]):

$$p = C + \int (Q\,dx + q\,dy + \Phi\,dz) - T,$$

wobei: $T = u^2 + v^2 + w^2 + 2U$, $dT = K\,dx + k\,dy + \varkappa\,dz$ und

$$K = \frac{\partial T}{\partial x} = 2\left(\frac{u\partial u + v\partial v + w\partial w + \partial U}{\partial x}\right)$$

$$k = \frac{\partial T}{\partial y} = 2\left(\frac{u\partial u + v\partial v + w\partial w + \partial U}{\partial y}\right)$$

$$\varkappa = \frac{\partial T}{\partial z} = 2\left(\frac{u\partial u + v\partial v + w\partial w + \partial U}{\partial z}\right) \text{ ist.}$$

---

[1]) Histoire de l'acad. à Berlin, Année 1751, 1753, S. 174.
[2]) Novi comment. acad. sc. Petropolitanae, Tom. VI, 1761, S. 271—311.
[3]) Ebenda, S. 300.
[4]) Ebenda, S. 307.

Im Jahre 1755 gibt dann Euler in einer Arbeit über das Gleichgewicht und die Bewegung der Flüssigkeiten[1]) eine exakte Definition des Kräftepotentials unter dem schon 1751 eingeführten Namen „effort“: „... la formule $(Pdx + Qdy + Rdz)$ exprime le différentiel de ce, que j'ai nommé autrefois l'effort, ou l'efficace des forces sollicitantes, qu'on trouve si l'on multiplie chaque force centrale par le différentiel de la distance.“

Noch weiter kommt Euler in der „Sectio secunda de principiis motus fluïdorum“ aus dem Jahre 1759[2]). Hier verlangt Euler die Existenz einer Kräftefunktion und eines Geschwindigkeitspotentials als Integrationsbedingung für die Bewegungsgleichungen.

$$dS = Pdx + Qdy + Rdz$$
$$dJ = udx + vdy + wdz + \Phi dt$$

müssen vollständige Differentiale sein[3]). Dann ist aus den allgemeinen Bewegungsgleichungen, wenn P, Q, R die Kraftkomponenten, u, v, w die Geschwindigkeitskomponenten, p der Druck, q die Dichte ist,

$$2gP - \frac{2g}{q}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right) = u\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right) + v\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right) + w\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) + \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)$$
$$2gQ - \frac{2g}{q}\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right) = u\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right) + v\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right) + w\left(\frac{\partial v}{\partial z}\right) + \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)$$
$$2gR - \frac{2g}{q}\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right) = u\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right) + v\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right) + w\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right) + \left(\frac{\partial w}{\partial t}\right)$$

durch Multiplikation bzw. mit dx, dy, dz und Addition unter Berücksichtigung der sechs Beziehungen:

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x}; \quad \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial x}; \quad \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial y};$$
$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial \Phi}{\partial x}; \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial \Phi}{\partial y}; \quad \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

ableitbar die Gleichung[4]):

$$2g\int\frac{dp}{q} = 2gS - \frac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2) + \Phi + f:t.$$

Für inkompressible Flüssigkeiten ergibt sich wieder die Laplacesche Gleichung:

$$\frac{\partial\partial J}{\partial x^2} + \frac{\partial\partial J}{\partial y^2} + \frac{\partial\partial J}{\partial z^2} = 0,$$

wo J das Geschwindigkeitspotential ist.

---

[1]) Histoire de l'acad. à Berlin, Année 1755, 1757, S. 232.
[2]) Novi comment. acad. sc. Petropolitanae 1770, Tom. XIV, 1, S. 270.
[3]) Ebenda, S. 306.
[4]) Ebenda, S. 348.

Bei dem Versuch, die allgemeine Kontinuitätsgleichung zu integrieren, gibt Euler die Gleichung[1]) an:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)+\left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right)+\left(\frac{\partial R}{\partial z}\right)=0,$$

wo P, Q, R die Kraftkomponenten sind, und verlangt ausdrücklich, daß eine Funktion S existieren muß, von welcher die partiellen Abweichungen nach $x = P$; nach $y = Q$; nach $z = R$ sind.

Im Jahre 1765 endlich stellt Euler in der „theoria motus" den Energiesatz in räumlichen, rechtwinkligen Koordinaten auf:

$$vdv = \frac{2g}{A}(Pdx + Qdy + Rdz)^2)$$

und verlangt als Integrationsbedingung die Existenz einer Funktion:

$$V = \int (Pdx + Qdy + Rdz).$$

Somit hat Euler den Potentialbegriff schon in weitgehendem Maße gekannt. Ein Vergleich dieser Eulerschen Resultate mit den viel späteren, entsprechenden Arbeiten von Lagrange und Laplace zeigt die Abhängigkeit dieser beiden Gelehrten von Euler.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanke ich Herrn Professor Dr. Hoppe (Göttingen).

---

[1]) Novi comment. acad. sc. Petropolitanae 1770, Tom. XIV, 1, S. 308.
[2]) Theoria motus corporum solidorum seu rigidorum 1765, S. 74.

Die absoluten Intervalle der optischen Dubletts und Tripletts.

Von **A. Landé** in Tübingen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 24. April 1924.)

Es wird das Gesetz der absoluten Intervalle bei den optischen p-Term-Dubletts und -Tripletts angegeben, welches aus universellen Konstanten, effektiven Quantenzahlen und Atomnummern aufgebaut ist und eine Reihe von früher bekannten Gesetzmäßigkeiten der Intervalle $\Delta\nu$ im periodischen System zusammenfaßt, versehen mit dem bestimmenden Proportionalitätsfaktor. Umgekehrt leitet sich aus der Intervallformel die Größe $Z_i = Z - s$ der bei der inneren Bahnschleife des Elektrons wirksamen positiven Ladung ab. Dabei ergibt sich die Abstimmungsgröße s mit geringer Streuung konstant rund $= 4$, nur bei den ersten Elementen ergibt sich $s = 2$, beides im Einklang mit Bohrs System der verschlungenen n_k-Bahnen. Die theoretische Ableitung der (am ganzen Material des „Paschen-Götze" bewährten und von Li $\Delta\nu = 0{,}34$ bis Ra^+ $\Delta\nu = 4858{,}6$ reichenden) Intervallformel beruht darauf, daß das Leuchtelektron sich die Komplexität seiner Terme wesentlich auf seiner innersten Bahnschleife holt; man kann dort formal Sommerfelds Theorie der relativistischen L-Dubletts benutzen und sie passend erweitert auch auf die optischen Dubletts und Tripletts übertragen. Diese relativistische Deutung hat aber bei den optischen Spektren mit den geichen fundamentalen Widersprüchen mit sonstigen Ergebnissen der Quantentheorie des Atombaues zu kämpfen, wie die Sommerfeldsche Theorie der Röntgendubletts, und dürfte kaum ohne wesentliche Änderung in den Grundprinzipien bei der Erklärung der Spektralterme zu verstehen sein. Dasselbe wird für eine eventuelle Zurückführung der optischen und Röntgendubletts auf magnetische Kräfte gezeigt.

Die enge Verwandtschaft zwischen den optischen Dubletts und den relativistischen Röntgendubletts, die sich in gemeinsamer Multiplettstruktur, gemeinsamen Auswahlregeln und in einigen anderen experimentellen Daten äußert, führte zu dem Schluß [1]), daß beide Dublettarten auch auf entsprechenden modellmäßigen Vorgängen im Atom beruhen. Danach mußte aber die relativistische Deutung der Röntgendubletts (Sommerfeld) ebenso als unbefriedigend angesehen werden, wie etwa eine Deutung der optischen Dubletts aus dem relativistischen Energieunterschied zweier verschieden exzentrischer Ellipsenbahnen des Leuchtelektrons nach den Ergebnissen der Multipletts (Quantenbedeutung von k und j, Intervallregel usw.) abzuweisen wäre, jedenfalls solange man auf den Grundprinzipien der Bohrschen Theorie fußt [2]). Die Verwandtschaft der optischen mit den Röntgendubletts tritt nun in besonders schöner Form bei den im folgenden behandelten absoluten Intervallen der optischen Dubletts und Tripletts zutage.

---

[1]) A. Landé, Zur Theorie der Röntgenspektren, ZS. f. Phys. **16**, 391, 1923; **24**, 88, 1924.

[2]) Anzeichen für die relativistische Natur der optischen Dubletts sind zuerst von V. Goudsmit erkannt worden (Naturw. **9**, 995, 1921 und Arch. Néerland **6**, 116, 1922).

Voraus bemerkt sei, daß man bei den optischen Dubletts nicht die gleiche Exaktheit in der Erfüllung schon der einfachsten Näherungsformeln erwarten darf, wie sie sich nach Sommerfeld bei den Röntgenspektren in so idealer Weise herausgestellt hat. Bei letzteren handelt es sich eben um Vorgänge in den inneren Sphären des Atoms, wo mit wachsender Kernladung $+Ze$ sich die Verhältnisse in einfachster (linearer) Weise ändern, ungeachtet der in kleinen und großen Perioden wechselnden Zustände der jeweilig äußersten Schale. Die optischen Terme kommen dagegen zustande durch Bahnen eines Leuchtelektrons, welches den größten Teil seiner Zeit außerhalb des Atomrumpfes unter der Wirkung der effektiven Ladung Z_a verbringt, zuweilen aber in die äußere Rumpfsphäre oder auch in noch größere Kernnähe gerät. Daß sich bei den optischen Dubletts und Tripletts trotzdem einfache, annähernd lineare Gesetze aufzeigen lassen (siehe unten), liegt daran, daß das für den Dublettabstand wesentliche Bahnstück die innerste Bahnschleife in Kernnähe ist, welche unter röntgenähnlichen Verhältnissen durchlaufen wird: Gerade hier, unter dem Einfluß einer abgeschirmten positiven Ladung $Z_i = Z - s$ holt sich, wie wir sehen werden, das Leuchtelektron den für die optische Termaufspaltung wesentlichen Energiebeitrag. Die Deutung der Gesetzmäßigkeiten der optischen Dublett- und Triplettbreiten gibt dadurch umgekehrt eine eindrucksvolle Bestätigung für das Bohrsche System der einander durchdringenden Elektronenbahnen.

Als Abschirmungszahl $s = Z - Z_i$ fand Sommerfeld z. B. bei den Bahnen des L-Dubletts der Röntgenspektren einen durch das periodische System von Nb (41) bis U (92) exakt konstanten Wert 3,5. In genau entsprechender Weise werden wir an den optischen Dubletts und Tripletts das Eindringen des Leuchtelektrons ins Rumpfinnere bis zu einer wirksamen positiven Ladung $Z_i = Z - s$ verfolgen können, welche bei allen p-Termen um rund $s = 4$ kleiner als Z ist, nur bei den ersten Elementen in der ersten Periode des Systems ist $s = 2$. Dabei zeigt sich eine gewisse Streuung der s-Werte, die aber in Anbetracht der oben erwähnten Kompliziertheit der optischen Bahnen erstaunlich gering ist, wie ein Blick auf Fig. 1 zeigt.

In Fig. 1 sind als Abszissen die Kernladungszahlen Z aufgetragen, als Ordinaten (Punkte für neutrale, Kreuze für ionisierte Atome) die aus empirischen Daten berechneten Werte des Wurzelausdrucks

$$\sqrt{\frac{\Delta\nu \cdot n_a \cdot k(k-1)}{\nu \cdot \alpha^2}} = Z_i \qquad (\alpha = \text{Feinstruktur-konstante} = 2\pi e^2 : hc), \tag{1}$$

der bei höheren Z_i-Werten noch eine Korrektion erhält (s. unten). Dabei ist $Z_a = 1$ bei neutralen, $Z_a = 2, 3, 4 \ldots$ bei einfach oder mehrfach ionisierten Atomen; die „effektive" Hauptquantenzahl n_a ist aus dem aufgespaltenen Term ν definiert durch die Formel

$$\nu = \frac{R Z_a^2}{n_a^2} \qquad (R = \text{Rydbergzahl}), \tag{2}$$

während als azimutale Quantenzahl bei den s-, p-, d- ... -Termen nach Sommerfeld $k = 1, 2, 3, \ldots$ gesetzt wird.

Daß diese Wurzel wirklich den oben mit Z_i verbundenen modellmäßigen Sinn hat, oder umgekehrt, daß $\Delta\nu$ aus Z_i durch die zu (1) inverse Formel

$$\Delta\nu = \nu \cdot \frac{\alpha^2 Z_i^2}{n_a k(k-1)} \tag{3}$$

(abgesehen von der späteren Korrektion für höhere Z_i) angenähert bestimmt ist, wird unten erklärt. Für $\Delta\nu$ sind bei den Dubletts die

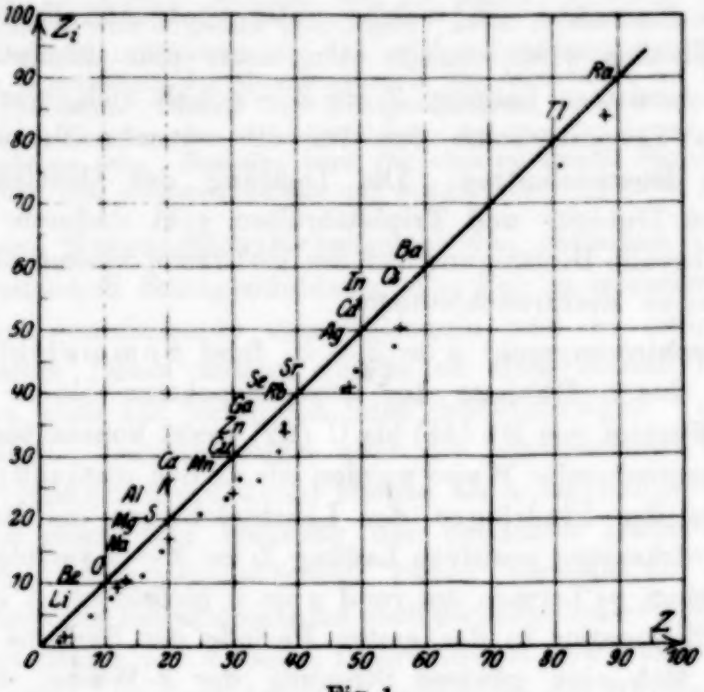


Fig. 1.

Termdifferenzen $n p_2 - n p_1$, bei den Tripletts $n p_3 - n p_1$ der Berechnung von Z_i zugrunde gelegt. Die Tabellen (s. unten) zeigen, daß bei jedem einzelnen Element die erhaltenen Z_i-Werte aus den Termintervallen $\Delta\nu$ verschiedener Laufzahl n so nahe aneinanderfallen, daß sie im Maßstab der Figur meist nicht mehr zu trennen sind, umgekehrt also jeder Punkt der Figur das Z_i-Ergebnis mehrerer Termdubletts verschiedener Laufzahl n repräsentiert.

Die Figur zeigt, daß die aus (1) berechneten Z_i-Werte mit geringer Streuung auf einer Kurve liegen, die geradlinig und parallel der ausgezogenen 45°-Geraden im Abstand s ungefähr gleich 4 verläuft, in völliger Analogie zu der bekannten $Z_i = (Z - 3{,}5)$-Geraden in der Sommerfeldschen Theorie des relativistischen L-Dubletts. Nur die ersten Elemente des periodischen Systems zeigen Werte s nahezu $= 2$, ein theoretisch besonders befriedigendes Sonderergebnis (s. unten).

Im einzelnen faßt unsere Intervallformel (3), wenn man sie mit Hilfe von (2) in der Gestalt

$$\Delta\nu = R\alpha^2 \frac{Z_a^2 Z_i^2}{n_a^3 k(k-1)} \tag{4}$$

schreibt, einige schon früher bekannte Gesetzmäßigkeiten zusammen bzw. verbessert und präzisiert sie. Die Formel (4) sagt nämlich im besonderen folgendes aus:

Erstens. Die Dublettabstände entsprechender Terme beim Übergang vom Bogenspektrum zum ersten, zweiten usw. Funkenspektrum aufeinanderfolgender Elemente (z. B. Na, Mg^+, Al^{++}, usw.) nehmen nach (4) zu wie $Z_a^2 . Z_i^2/n_a^3$. Da nun bei den höheren Atomnummern Nachbarelemente relativ nur wenig verschiedenes Z_i^2 haben, auch n_a nicht stark variiert, so erhält man bei den höheren Elementen eine Zunahme von $\Delta\nu$ angenähert proportional Z_a^2 (in obigem Beispiel wie 1 : 4 : 9 usw.). Letzteres Annäherungsgesetz wurde im Anschluß an den „spektroskopischen Verschiebungssatz“ von Sommerfeld [1]) früher diskutiert.

Zweitens. Die Dublettabstände bei entsprechenden Termen homologer Elemente (z. B. Na, K, Rb, Cs) nehmen nach (4) zu wie Z_i^2/n_a^3. Da wieder n_a nicht stark variiert, Z_i aber um einen nahezu konstanten Betrag s kleiner als Z ist, erhält man eine relative Zunahme von $\Delta\nu$ etwas stärker als Z^2. Das ist die bekannte Regel von Kayser und Runge, aus welcher nur Li mit zu groß berechnetem $\Delta\nu$-Wert herausfiel. Der Grund für letztere Ausnahme wird hier ohne weiteres klar: Es kommt eben auf die Proportionalität mit $Z_i^2 = (Z - s)^2$, nicht mit Z^2 an, und Z_i^2 nimmt erheblich schneller ab als Z^2, wenn man zu den ersten Elementen des periodischen Systems herabsteigt (trotzdem s hier selbst von 4 auf 2 sinkt.)

Drittens. Innerhalb einer einzigen Termserie eines Elements (z. B. bei den np-Termen verschiedener Laufzahl n) nimmt $\Delta\nu$ ab wie $1/n_a^3$. Dieses Gesetz ist im wesentlichen identisch mit einer von

[1]) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 3. Aufl., 6. Kap., § 6.

Bohr in seinen Göttinger Vorträgen 1922 mitgeteilten Eigentümlichkeit der effektiven Quantenzahlen n_a und n_a' zweier zusammengehörigen Dubletterme, daß nämlich die kleine Differenz $n_a - n_a'$ innerhalb der Termserie annähernd konstant bleibt. Da nämlich

$$\Delta\nu = RZ_a^2\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_a'^2}\right) = RZ_a^2\frac{(n_a' + n_a)(n_a' - n_a)}{n_a^2 n_a'^2}$$

ist, und (wegen $n_a' - n_a$ klein gegen n_a und n_a') dafür auch

$$\Delta\nu = RZ_a^2\frac{2}{n_a^3}(n_a' - n_a)$$

geschrieben werden kann, so ist unsere Konstanz von $\Delta\nu \cdot n_a^3$ identisch mit Bohrs Konstanz von $n_a' - n_a$.

Formel (4) sagt ferner aus, daß $\Delta\nu$ sich proportional $Z_i^2/k(k-1)$ ändert, wenn man bei einem Element von einer zur nächsten Termreihe (z. B. von den p-Dubletts zu den d-Dubletts) übergeht, wobei k um 1 wächst. Da aber gleichzeitig auch Z_i abnimmt (die d-Bahnen des Leuchtelektrons tauchen weniger tief in den Rumpf ein als die p-Bahnen), so kann man ohne weiteres über die Änderung von $Z_i^2/k(k-1)$ keine quantitativen Regeln geben.

Viertens gibt unsere Intervallformel (4) außer der Zusammenfassung der obigen Proportionalitätsgesetze noch den bestimmenden Proportionalitätsfaktor, nämlich die im Anschluß an Sommerfeld aus universellen Konstanten zusammengesetzte Zahl

$$R\alpha^2 = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}\left(\frac{2\pi e^2}{hc}\right)^2 = \frac{8\pi^4 m e^8}{h^5 c^2}. \qquad (5)$$

Bei Wellenzahlrechnungen wird der Wert

$$R\alpha^2 : c = 5{,}83, \quad \alpha = 7{,}290 \cdot 10^{-3} \qquad (5')$$

gebraucht, wenn man die von Sommerfeld (Atombau 3. Aufl., 8. Kap., § 7) benutzten Daten zugrunde legt. Würden nicht schon die Röntgenspektren mit ihrer exakten Verknüpfung von $\Delta\nu$ mit Z_i vorliegen, so könnte man auch die Intervallformel (4) der optischen Dubletts und Tripletts benutzen, um aus optischen Messungen die universelle Größe (5) zahlenmäßig zu bestimmen.

Wie schon oben bemerkt, ist zur Berechnung der Z_i-Werte bei den höheren Elementen noch eine Korrektion angebracht, die völlig Sommerfelds höherer Relativitätskorrektion bei den Röntgenspektren entspricht. Bei den p-Termen, welche den Röntgen-L-Termen entsprechen, ist nämlich statt (4) die genauere Formel

$$\Delta\nu = \frac{R\alpha^2 Z_a^2 Z_i^2}{n_a^3 k(k-1)} \cdot \left[1 + \tfrac{5}{8}(\alpha Z_i)^2 + \tfrac{53}{128}(\alpha Z_i)^4 + \cdots\right] \qquad (6)$$

Dubletterme ($n\,p_2 - n\,p_1$).

Li (3)	1,96 = n_a			
$\Delta\nu$ =	0,34			
Z_i =	0,94			
Na (11)	2,12	3,13	4,14	5,14
	17,18	5,49	2,49	nach
	7,5	7,7	7,7	Fowler
K (19)	2,23	3,26	4,27	5,27
	57,71	18,69	8,15	4,83
	14,8	15,6	15,0	15,6
Rb (37)	2,28	3,32	4,32	5,34
	273,6	77,5	35,0	19,3
	(33,2)	30,9	30,8	31,5
Cs (55)	2,34	3,39	4,40	5,40
	554,1	181,4	80,6	45,1
	47,7	47,6	47,0	47,8

Be^+ (4)	1,92 ? = n_a			
$\Delta\nu$ =	6,6			
Z_i =	2,0			
Mg^+ (12)	2,26	3,31	4,31	
	91,5	30,7	14,3	
	9,5	9,8	9,9	
Ca^+ (20)	2,49			
	223,0			
	17,2			
Sr^+ (38)	2,60			
	800,0			
	34,3			
Ba^+ (56)	2,72			
	1691,0			
	51,0			

Cu (29)	1,86	2,91		
	248,15	35,34		
	23,4	(17,2)		
Ag (47)	1,98	2,93		
	79,44	203,48		
	(13,5)	40,8		

Zn^+ (30)	1,99			
	872,5			
	24,3			
Cd^+ (48)	2,04			
	2484,0			
	41,0			
Ra^+ (88)	2,80			
	4858,6			
	84,0			

Al (13)	1,51	2,67	3,70	4,71
	112,07	15,22	5,95	2,88
	(11,5)	10,0	10,2	10,2
Ga (31)	1,51	2,67	3,70	4,71
	826,1	108,0	41,1	20,9
	(30,8)	26,3	26,5	27,1
In (49)	1,57	2,73	3,75	4,77
	2212,6	292,0	111,0	56,6
	(51,8)	43,7	43,4	44,3
Tl (81)	1,55	2,75	3,76	4,78
	7792,5	1001,2	372,7	181,6
	(86,7)	77,0	75,0	75,0

Tripletterme ($n\,p_3 - n\,p_1$).

Mg (12)	1,66 = n_a			
$\Delta\nu_{23}$ =	19,84			
$\Delta\nu_{12}$ =	40,92			
Z_i =	9,75			
Ca (20)	1,79	4,02		
	52,17	4,0		
	105,91	7,8		
	17,6	16,2		
Sr (38)	1,86			
	187,05			
	394,44			
	35,4			
Ba (56)	1,92	3,14	4,21	
	370,6	72,2	49,0	
	878,2	171,9	80,7	
	52,5	49,0	54,4	

Zn (30)	1,59	2,75	3,78	4,79
	388,91	56,21	21,09	10,29
	189,78	26,71	9,84	4,76
	(28,1)	24,4	23,9	23,8
Cd (48)	1,63	2,79	3,81	4,83
	1171,05	174,08	67,05	33,08
	541,86	70,68	25,81	12,48
	(48,5)	41,7	40,9	41,0
Hg (80)	1,59	2,80	3,82	4,82
	4630,6	1545,6	356,8	164,0
	1767,3	145,4	19,8	37,1
	(83)	(87)	(76)	(79)
Al^+ (13)	1,96	3,07	4,09	5,10
	125,5	29,2	12,9	6,8
	61,8	14,2	5,7	3,1
	(11,1)	10,4	10,4	10,5

O (8)	2,17	
	2,03	
	3,65	
	4,8	
S (16)	2,33	
	11,26	
	17,90	
	11,3	
Se (34)	2,38	
	44,82	
	103,66	
	26,3	
Mn (25)	1,62	
	173,78	
	129,14	
	21	

genommen, so daß sich Z_i genauer aus der Umkehrung

$$\sqrt{\frac{\Delta\nu \cdot n_a k(k-1)}{\nu\alpha^2}} = Z_i \cdot \sqrt{1 + \tfrac{5}{8}(\alpha Z_i)^2 + \cdots} \qquad (6')$$

berechnet. Andernfalls würden die Z_i-Punkte bei den höheren Elementen sich nicht mehr einer Geraden $Z_i = Z - s$ anschmiegen, sondern einer nach oben gekrümmten Kurve [1]). Bei den d-, f- usw. -Termen sind in der höheren Relativitätskorrektion die Zahlen $^5/_8$ und $^{53}/_{128}$ von Fall zu Fall in verschiedener Weise zu ändern, je nach der Eindringungstiefe des Leuchtelektrons. Jedoch spielt diese Unbestimmtheit glücklicherweise nur eine geringe Rolle, da bei den d-, f-, usw. -Termen das Leuchtelektron auch bei großen Z im allgemeinen nur bis zu mäßigen Z_i vordringt, die Korrektion also auf alle Fälle klein bleibt.

Wir besprechen nun einige Einzelheiten in den der Fig. 1 zugrunde gelegten Zahlentabellen. Als Material sind sämtliche p-Term Dubletts und Tripletts benutzt, deren Termwerte ν und Intervalle $\Delta\nu$ Paschen und Götze zusammengestellt haben, und zwar für die ersten vier Laufzahlen n, weil die $\Delta\nu$ der höheren Serienglieder oft nicht mehr einwandfrei feststehen, und bei ihrer Kleinheit ein geringer Meßfehler gleich einen großen Fehler in dem theoretischen Ergebnis für Z_i erzeugen würde.

In den Tabellen ist in der ersten Zeile die effektive Hauptquantenzahl n_a angegeben, die aus dem Serienterm ν mit Hilfe der Formel $\nu = RZ_a^2/n_a^2$ definiert war und die nach Bohr wichtige Eigenschaften der n_k-Bahnen in besonders einfacher Weise enthüllt. In der zweiten Zeile steht die Differenz $\Delta\nu = np_2 - np_1$ bei den Dubletts, $np_3 - np_1$ bei den Tripletts. Die dritte Zeile enthält den daraus nach (1) bzw. bei höheren Z_i nach (6') berechneten Wert Z_i. Die in Fig. 1 nicht berücksichtigten Z_i-Werte sind in den Tabellen eingeklammert.

Bei den Dublettermserien der Erden Al, Ga, In, Tl fällt das erste Glied kleinster Laufzahl n aus der sonst konstant errechneten Z_i-Reihe heraus. Der Grund dafür ist wohl der, daß hier die Zeit, die das Elektron außerhalb der wirksamen innersten Bahnschleife verbringt, stark abgekürzt wird dadurch, daß es einen erheblichen Bahnteil zwischen den zwei anderen Valenzelektronen und dem

---

[1]) Nennt man Z_i^* die aus (4) berechneten Werte, so gehören zu diesen nach (6) folgende wahren Werte Z_i:

$Z_i^* =$	20,12	30,4	41,0	52,1	63,9	76,3	83	89,8	97	104,2
$Z_i =$	20	30	40	50	60	70	75	80	85	90.

inneren Rumpf, d. h. unter der positiven Ladung 3 verbringt, so daß der mit $Z_a = 1$ berechnete Z_i-Wert zu groß wird (s. unten). Bei den höheren Termen spielt jene Zwischenzeit aber eine geringere Rolle im Verhältnis zur gesamten Umlaufszeit und fälscht das mit $Z_a = 1$ berechnete Ergebnis nicht mehr. Das gleiche scheint bei dem ersten Glied der Tripletterme von Zn und Cd zu gelten, während bei Hg auch noch die nächsten Glieder starke Unregelmäßigkeiten zeigen und daher zur Feststellung des Z_i der inneren Bahnschleife ungeeignet sind. Die wenigen, aus diesen Gründen nicht nach unserer Näherungsformel berechenbaren Z_i-Werte sind in der Figur nicht berücksichtigt und in den Tabellen eingeklammert. Die bei Cu und Ag eingeklammerten Z_i-Werte gehören ebenfalls offenbar anderen Bahntypen an, nämlich weniger tief eindringenden Bahnen. Im übrigen dürfte gerade die genauere Diskussion dieser Abweichungen von der Konstanz des Z_i innerhalb einer Termreihe bei einer detaillierten Theorie weitergehende Schlüsse über die Dimensionen der einander durchdringenden Elektronenbahnen in Aussicht stellen.

Das p-Termtriplett des Mn fügt sich mit seinen $\Delta\nu$ völlig den anderen Tripletts und Dubletts ein (siehe Figur), trotzdem es in Wirklichkeit zu einem Oktettsystem gehört (Back). Es scheinen also auch die $\Delta\nu$ der höheren Multipletts durch unsere Formel angenähert zu werden.

Von Interesse scheint uns das aus den Tabellen abzulesende Resultat, daß das zweite Valenzelektron auf die absolute Breite $\Delta\nu$ gar keinen Einfluß hat; sind doch die Z_i-Werte, die man aus dem Triplett-$\Delta\nu$ der Erdalkaliatome und dem Dublett-$\Delta\nu$ der Erdalkalionen berechnet, durchweg fast völlig identisch.

Besonders befriedigt das Herausfallen von Li und Be^+ aus der Regel von Kayser und Runge (s. oben). Die Tabelle gibt nämlich für Li $Z_i = 0{,}94$, für Be^+ $Z_i = 2{,}0$, also s hier gleich 2, während bei den höheren Elementen s rund gleich 4 gefunden wird. Das zeigt, daß die p-Bahn zwar bei den höheren Elementen bis zur abgeschirmten positiven Ladung $Z_i = Z - 4$, d. h. in die Sphäre der Röntgen-L-Bahnen ($s = 3{,}5$) eindringt, bei Li und Be^+ aber dauernd außerhalb der aus zwei Elektronen bestehenden 1_1-Schale bleibt.

Man erkennt ferner, daß beim Übergang von Na zu Mg^+ (und bei homologen Übergängen K, Ca^+ usw.) der berechnete Z_i-Wert stärker zunimmt als Z, was nach (4) von einer unverhältnismäßig großen Zunahme von $\Delta\nu$ herrührt. Dieses Ergebnis erklärt sich wohl dadurch, daß die Rumpfgröße eine Abkürzung in der Ausbildung der äußeren Bahnschleife verursacht, und letztere ist ja bei Mg^+ gegen

Na in viel stärkerem Maße verkleinert als die Rumpfgröße von Mg^+ gegen die von Na.

Die Formel (4) gestattet auch eine Umkehrung:

$$n_a^3 = \frac{R\alpha^2 Z_a^2 Z_i^2}{\Delta\nu \,.\, k(k-1)}, \tag{7}$$

d. h. man kann aus der optisch gemessenen Differenz $\Delta\nu$ die effektive Quantenzahl n_a abschätzen und aus dieser mit Hilfe von (2) den Termwert ν des Dublett- oder Tripletterms überschlagsweise berechnen. Setzt man z. B. bei den p-Termen $Z_i = Z-4$, $k=2$ und allgemein $R\alpha^2 = 5{,}83$ in (7) ein, so erhält man die spezielle Formel

$$n^3 \approx \frac{5{,}83\,.\,Z_a^2(Z-4)^2}{2\,.\,\Delta\nu}, \quad \nu = \frac{RZ_a^2}{n_a^2}. \tag{7'}$$

(7′) wird im allgemeinen bei p-Termen recht brauchbar sein, um erstens festzustellen, das wievielte Glied einer Termreihe (d. h. welches n_a) vorliegt, zweitens ob ein bekannter Termwert ν durch eine additive Konstante A reduziert werden muß, um in eine reduzierte Termreihe mit der Grenze $\nu_\infty = 0$ hineinzupassen (jedenfalls wenn A groß ist); denn die obigen Formeln gelten natürlich nur für so reduzierte Termwerte ν, nicht für verschobene („gestrichene") Termwerte ν'.

Wir gehen nun zur Theorie der Intervallformel (4) (6) über, die zwar formal sehr einfach ist, modellmäßig aber die Widersprüche, die bereits Sommerfelds relativistische Deutung der Röntgendubletts bei ihrer Einordnung in die übrige Theorie des Atombaues zeigt, noch weit schärfer bei den optischen Dubletts hervortreten läßt, so daß wir Grund haben, an der unveränderten Gültigkeit der Grundprinzipien in der Quantentheorie der Spektren zu zweifeln.

Zur Ableitung der Intervallformel machen wir folgende (nach sonstigen Ergebnissen der Multiplettstruktur auf Grund der Bohrschen Theorie völlig falsche) Arbeitshypothese im Anschluß an Sommerfelds Theorie der Röntgendubletts: die Differenzen $n\mathfrak{p}_2 - n\mathfrak{p}_1$ bei den optischen Dubletts und $np_2 - np_1$ bei den Tripletts sollen dem relativistischen Energieunterschied einer n_k-Bahn ($n\mathfrak{p}_1$ und np_1) gegen eine n_{k-1}-Bahn ($n\mathfrak{p}_2$ und np_2) entspringen. Da wegen des Impulssatzes k und $k-1$ auf der sonst beliebig verschlungenen Bahn konstant bleiben, der Einfluß der Relativität aber nach Sommerfeld mit der vierten Potenz der wirksamen Zentralladung wächst, so werden nur die innersten Bahnschleifen des Leuchtelektrons relativistische Energiebeiträge geben, dagegen die in äußeren Rumpf-

sphären bzw. außerhalb des Rumpfes verlaufenden Bahnstücke keine wesentliche Rolle spielen. Wie leicht einzusehen[1]), wird man den beobachteten Termunterschied $\Delta\nu$ der n_k- gegen die n_{k-1}-Bahn erhalten, wenn man zunächst einen relativistischen Termunterschied $\Delta\nu_i$ so berechnet, als laufe das Leuchtelektron dauernd nur auf der wirksamen inneren Schleife, und dann $\Delta\nu_i$ multipliziert mit dem Verhältnis der Verweilzeit t_i auf dieser inneren Schleife zur gesamten Umlaufszeit $t_i + t_a$. Da t_i klein gegen t_a ist, kann dieser Quotient ersetzt werden durch t_i/t_a, wobei wir in derselben Näherung unter t_a auch die Umlaufszeit verstehen können, die das Elektron brauchen würde, wenn es seine Außenbahn als volle Ellipse ungestört ausbilden könnte. Man darf mit dieser Bedeutung von t_i und t_a also setzen:

$$\Delta\nu = \Delta\nu_i \frac{t_i}{t_a}. \tag{8}$$

Nun gibt die Bohrsche Theorie des Wasserstoffatoms für die Umlaufszeit einer ungestörten Ellipse

$$t = \frac{h^3}{8\pi^2 m e^4} \frac{n^3}{Z^2},$$

wobei n die den Term ν bestimmende effektive Hauptquantenzahl ist ($\nu = RZ^2/n^2$). Für die innere und äußere Ellipse wird demnach das Zeitverhältnis

$$\frac{t_i}{t_a} = \frac{n_i^3 Z_a^2}{n_a^3 Z_i^2}. \tag{9}$$

Andererseits berechnet Sommerfeld für zwei Ellipsen mit der gemeinsamen Hauptquantenzahl n_i und den azimutalen Quanten k und $k-1$ als den Termunterschied in erster Näherung

$$\Delta\nu_i = \frac{R\alpha^2 Z_i^4}{n_i^4}\left[\frac{n_i - k}{k} - \frac{n_i - (k-1)}{k-1}\right] = \frac{R\alpha^2 Z_i^4}{n_i^3 k(k-1)}.$$

Daher wird unser $\Delta\nu$ für das optische Intervall

$$\Delta\nu = \Delta\nu_i \cdot \frac{t_i}{t_a} = \frac{R\alpha^2 Z_a^2 Z_i^2}{n_a^3 k(k-1)}$$

übereinstimmend mit (4). Die p-Bahnen, welche nach Ausweis der Tabellen und Figur 1 ungefähr bis $Z_i = Z - 4$ eindringen, besitzen demnach eine innerste Bahnschleife, die sich nicht wesentlich von den Bahnen der L-Schale unterscheidet. Letztere zeigt nach Sommerfeld $s = 3{,}5$, wobei aber nach der Bohr-Grotrianschen Grundvorstellung ein L-Elektron entfernt ist; es ist daher nicht überraschend, daß beim Eindringen des Leuchtelektrons in die unzerstörte

[1]) Z. B. durch Ersetzung der relativistischen Störung durch ein störendes Zentralfeld (Bohr) und Zeitmittelung über das Störungspotential.

L-Schale die wirksame Abschirmung hier etwas größer als 3,5 ist. Für die innere L-Bahn-ähnliche Schleife können wir demnach auch die höheren Relativitätskorrektionen einfach aus Sommerfelds Theorie der L-Dubletts übernehmen, d. h. den Faktor

$$1 + \tfrac{5}{8}(\alpha Z_i)^2 + \tfrac{53}{128}(\alpha Z_i)^4 + \cdots$$

(vgl. Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., S. 610, Gl. 7) an $\Delta\nu_i$ anhängen. Damit ist die empirisch so gut stimmende Intervallformel der optischen Dubletts durch einfache Weiterbildung der Sommerfeldschen Theorie abgeleitet.

Es muß aber betont werden, daß diese Theorie schon bei den Röntgenspektren trotz ihrer empirischen Erfolge doch mit entscheidenden Einwänden von seiten des Korrespondenzprinzips, des allgemeinen Systems vom Atombau und des besonderen Bohrschen n_k-Bahnen-Systems und mehreren anderen aus der Erfahrung abzulesenden Schwierigkeiten zu kämpfen hat, wie Verf. (l. c.) kürzlich dargestellt hat. Diese Einwände führen vollends zur Katastrophe bei einer relativistischen Deutung der optischen Dubletts und Tripletts; denn letztere müssen aus den verschiedensten Gründen [Struktur[1]), Intervallverhältnissen, Zeemaneffekt, Auswahlregeln bei den Multipletts] durch verschiedene räumliche Neigung ein und derselben Ellipsenbahn n_k des Leuchtelektrons gegen den Rumpf zustande kommen. Es ist nicht unsere Aufgabe, die Widersprüche im einzelnen auszumalen, in die man durch Aufgabe der Neigungstheorie zugunsten der relativistischen Deutung bei den optischen Dubletts oder gar bei den höheren Multipletts verwickelt wird. Jedenfalls drängen die Widersprüche zwischen den verschiedenen empirisch so gut stimmenden und formal so einfachen Gesetzen der Komplexterme, wenn man sie in konsequenter Weise auf Grund der Quantentheorie des Atombaus deuten will, zu einer wesentlichen Modifikation dieser Grundprinzipien. Vorläufig muß um so mehr betont werden, daß die optischen Intervalle, ebenso wie Sommerfelds Röntgendubletts, zwar mit Hilfe der relativistischen Arbeitshypothese abgeleitet werden können, daß wir aber von einem Verständnis dieser Formeln weit entfernt sind.

Ein Ausweg aus den angedeuteten Widersprüchen, in welche die relativistische Theorie führt, wäre eine magnetische Erklärung der

[1]) Die Multiplettstruktur, d. h. die Termvielfachheit und die Ordnung ihrer „inneren" Quantenzahlen, ferner die relativen Intervalle und Zeemanneffekte wurden ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923 mitgeteilt und haben sich inzwischen bei einer Reihe von zum Teil komplizierten Anwendungsbeispielen bestätigt.

Intervallformel. Dieser Weg, der mehrfach zur Erklärung von Multiplettgesetzen herangezogen worden ist, scheint auf den ersten Blick um so verlockender, als überraschenderweise magnetische Kräfte sehr ähnliche Ausdrücke wie die obigen relativistischen Formeln ergeben [1]), nämlich bei Benutzung der Abkürzung (5) für die Röntgendubletts

$$\Delta \nu_i = R\alpha^2 \frac{Z_i^3 . \Delta m}{k(k-1)n_i^3} \quad \text{(magnetisch)},$$

also bei Multiplikation mit dem Zeitverhältnis t_i/t_a für die optischen Dubletts

$$\Delta \nu = R\alpha^2 \frac{Z_i Z_a^2 . \Delta m}{k(k-1)n_a^3} \quad \text{(magnetisch)}.$$

Δm bedeutet dabei den im Quantenmaß gemessenen Unterschied der magnetischen Momentkomponente des inneren Rumpfimpulses gegen die Drehachse des Leuchtelektronenimpulses in den zwei verschiedenen räumlichen Neigungen, und zwar wäre Δm bei den Dubletts $= 1$ zu setzen. Die magnetisch erhaltenen Ausdrücke für $\Delta \nu_i$ und $\Delta \nu$ wären also identisch mit den obigen empirisch so gut bewährten relativistischen Formeln [2]), wenn nicht magnetisch bei den Röntgendubletts in $\Delta \nu_i$ die Größe Z_i^3 (statt Z_i^4), daher bei den optischen Dubletts in $\Delta \nu$ die Größe Z_i (statt Z_i^2) auftreten würde; die magnetischen und die (empirisch richtigen) relativistischen Formeln stimmen also nur für $Z_i = 1$ überein (Li). Eine Deutung der Röntgen- und optischen Dublettbreiten durch magnetische Kräfte ist daher ein für allemal trotz der von Roschdestwenski und Heisenberg bei Li erreichten Erfolge verwehrt.

---

[1]) ZS. f. Phys. **24**, 88, 1924.

[2]) Auch magnetisch wären höhere Relativitätskorrektionen anzubringen, wegen der relativistischen Modifikation des Biot-Savartschen Gesetzes bei $v:c$ annähernd $= 1$.

Bestimmung der Konstanten σ des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes[1]).

Von **Albrecht Kussmann** in Berlin.

[Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1924.)

I. Kurze historische Übersicht über die Methode (elektrische Konzentration). — II. Versuchsanordnung. — III. Vorversuche zur Prüfung der Abwesenheit systematischer Fehler. — IV. Messungen (153 Einzelserien) und Resultate. — V. Korrekturen: a) Mangelnde Schwärze des Empfängers, deren Wert bestimmt wurde. b) Absorption der Strahlung durch Wasserdampfgehalt der Luft. — VI. Fehlergrenzen. Als Schlußresultat ergab sich $\sigma = 5{,}795 \cdot 10^{-12}$ Watt cm^{-2} grad^{-4}.

I. Methode. Zur Bestimmung der Konstanten des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes der Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers liegen seit 1898 etwa 20 verschiedene Messungen vor. Kritische Übersichten über die vorhergehenden Arbeiten sind mehrfach, zuletzt von Gerlach[2]) und Coblentz[3]) gegeben worden. Die starken Differenzen der ersten Untersuchungen — die Werte schwanken zwischen 5,3 und $6{,}5 \cdot 10^{-12}$ Watt/cm^2 Grad^4 — haben sich zwar durch Aufdeckung mancher Fehlerquelle und spätere Anbringung der betreffenden Korrektionen erheblich verkleinert. Doch auch nach den letzten, zuverlässigen Messungen scheint der Wert erst bis auf 1,5 Proz. gesichert zu sein. Wegen der mannigfaltigen Beziehungen, die die Konstante mit anderen Größen der Theorie verknüpfen, erscheint eine genauere Kenntnis aber durchaus wünschenswert.

Nach der benutzten Methode lassen sich die bisherigen Untersuchungen in drei große Gruppen teilen. Von ihnen dürfte bei ihrer prinzipiellen Einfachheit und Durchsichtigkeit die Methode der elektrischen Kompensation die beste Gewähr für eine exakte Bestimmung bieten. Ihr Grundgedanke, der sich an das Ångströmsche Pyrheliometer[4]) anlehnt, ist folgender: F_1 und F_2, die strahlende und die bestrahlte Fläche, stehen im Abstand R von einander. F_1 ist ein Diaphragma, durch das jeweils ein schwarzer Körper von der Temperatur T_1 oder T_2 strahlt. F_2 ist ein dünnes, beiderseits geschwärztes Metallblech. Durch die Bestrahlung mit dem Strahler von der Temperatur T_1 erfährt der Blechstreifen eine gewisse Erwärmung. Dieselbe Erwärmung wird dann durch einen elektrischen Strom hervorgerufen,

---

[1]) Gekürzte Berliner Dissertation.
[2]) W. Gerlach, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **15**, 2, 1918.
[3]) W. W. Coblentz, Bull. Bur. of Stand. Nr. 466, 1920.
[4]) Ångström, Ann. d. Phys. **67**, 633, 1899.

der ihn durchfließt und genau meßbar ist. Die Gleichheit der Temperaturerhöhungen wird durch ein an der Rückseite angebrachtes, empfindliches Meßinstrument angezeigt. Der Wert ergibt sich dann aus der Gleichsetzung der beiden Energiemengen als

$$\sigma = \frac{I^2 . W}{(T_1^4 - T_2^4)\frac{F_1 . F_2}{R_2} \cdot \alpha} \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2\,\text{Grad}^4}.$$

Hierbei bedeutet I die Stromstärke des Kompensationsstromes, W den Widerstand des Bleches und α einen Korrektionsfaktor, der sich aus der verschiedenen Entfernung der Flächenelemente von F_1 und F_2 ergibt.

Messungen nach dieser Methode sind zuerst ausgeführt worden von Gerlach[1]) 1912 bei Strahlertemperaturen von 100° C und 1916[2]) (Strahlertemperatur bis 450° C). Als Meßinstrument für die Temperaturerhöhung des Streifens wandte er eine lineare Thermosäule an, die unmittelbar hinter dem Blech angebracht war. Als Schlußresultat seiner Untersuchungen gibt er $5{,}80 . 10^{-12}$ Watt $\text{cm}^{-2}\,\text{grad}^{-4}$ an.

Nach ziemlich gleicher Anordnung haben Coblentz[3]) und Emerson gearbeitet. Abänderungen wurden getroffen bei der Spannungsmessung des Bleches und durch Verwendung höherer Strahlertemperaturen ($\sim 1000°$ C). Als Wert finden[4]) sie $\sigma = 5{,}72 . 10^{-12}$.

Eine Reihe von Messungen mit dem Resultat $\sigma = 5{,}61$ hat M. Kahanowicz[5]) veröffentlicht. Einzelheiten ihrer Anordnung sind von verschiedenen Seiten[6]) als durchaus fehlerhaft bezeichnet worden. Schätzungsweise ist ihre Messung um 2 Proz. zu korrigieren, so daß sich hier ein Wert von 5,70 bis $5{,}75 . 10^{-12}$ ergeben würde.

Da hier die im Prinzip gleiche Meßanordnung in den Händen verschiedener Beobachter zu Resultaten führte, die scheinbar um mehr als 1 Proz. differieren, so wurde in nachstehender Arbeit nach dieser Methode eine neue Bestimmung der Konstanten ausgeführt, wobei unter Berücksichtigung aller bislang bekannten Fehlerquellen einige wichtige Neuerungen getroffen wurden.

II. Versuchsanordnung. Die benutzte Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Auf einer optischen Bank standen auf kleinen Stativen das Diaphragma D, dessen Öffnung als die strahlende Fläche

---

[1]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **38**, 1, 1912.
[2]) W. Gerlach, ebenda **50**, 259, 1916.
[3]) Coblentz u. Emerson, Bull. Bur. of Stand. **12**, 503, 1916.
[4]) Coblentz, Bull. Bur. of Stand. Nr. 406, 1920.
[5]) M. Kahanowicz, Cim. **13**, 142, 1917.
[6]) W. Gerlach, ZS. f. Phys. **2**, 76, 1920.

angesehen werden kann, und das zwischen Kupferbacken in einem Hartgummirahmen ausgespannte Empfängerblech. Hinter dem Diaphragma waren die Strahler aufgestellt, während als Meßinstrument für die Temperaturerhöhung des Streifens ein Radiomikrometer diente, das mit *M* bezeichnet ist.

Als Strahlungsquellen standen vier schwarze Körper zur Verfügung, die mit S. K. I bis IV bezeichnet werden mögen. Der kleinste S. K. IV war aus einem zylindrischen Kupferblock ausgedreht und für Temperaturen bis 500°C bestimmt. Wegen der verhältnismäßig

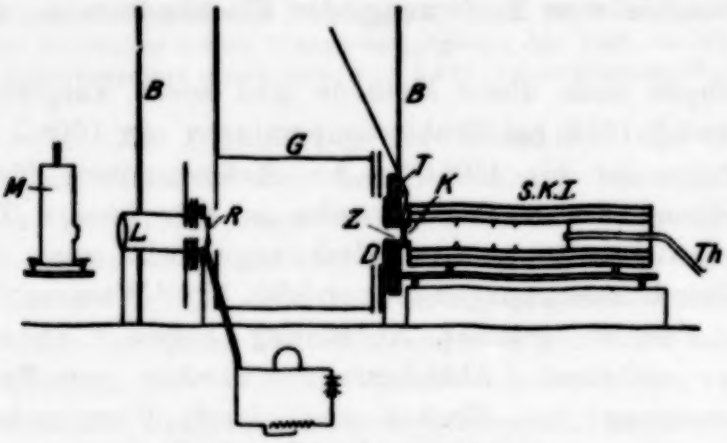


Fig. 1. Versuchsanordnung.

geringen Energiemengen, die er lieferte, fand er nur zu einigen Messungen Verwendung. In seinen Abmessungen und Eigenschaften ist er von Rubens und Michel[1]) seinerzeit genau beschrieben worden. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Widerstandsthermometer. S. K. I, II und III waren nach dem Modell von Lummer-Kurlbaum angefertigt. S. K. II und III waren seinerzeit auch schon von Rubens und Michel benutzt und beschrieben worden, waren aber vor Beginn dieser Arbeit neu instand gesetzt worden. S. K. III besaß eine Gesamtlänge von 34 cm, das Innenrohr aus Porzellan hatte einen Durchmesser von 3,5 cm, bis zur Wand der hintersten Kammer eine Tiefe von 19,5 cm und eine Maulweite von 1,3 cm. Bei S. K. II bestand das gerippte Innenrohr aus Marquardscher Masse und war mit Chromoxyd geschwärzt. Die entsprechenden Maße waren 4,5 cm, 17,5 cm und 2,3 cm. S. K. I hatte eine Gesamtlänge von 62 cm, das Innenrohr aus Porzellan war 6,5 cm weit, 43 cm tief mit einer Maulweite von 3 cm. (Dieser Körper war von der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft für diese Arbeit zur

[1]) Rubens und Michel, Berl. Ber. 1921, S. 590.

Verfügung gestellt worden. Ich möchte auch an dieser Stelle meinen Dank dafür zum Ausdruck bringen.)

Die Heizung erfolgte bei diesen drei Körpern in der üblichen Weise durch eine das Innenrohr fest umschließende Platinhaut. Als Heizstrom, der beim S. K. I bis 170 Amp. betrug, wurde auf niedrige Spannung transformierter Wechselstrom verwandt. Diesen lieferte ein rotierender Umformer, der seinerseits aus dem städtischen Leitungsnetz gespeist wurde. Bei der guten Wärmeisolierung der Strahler erwies sich die Anordnung als genügend gleichmäßig, um während einer Meßreihe die Temperatur der schwarzen Körper auf weniger als 1° konstant zu halten. Zur Temperaturmessung diente je ein Le Chatelierscbes Thermoelement, das vor Beginn der Arbeit von der Reichsanstalt geeicht war. Sie wurden außerdem dann nach einiger Zeit nochmals mit einem Normalelement verglichen, das in der Reichsanstalt unmittelbar an die Hauptnormale angeschlossen und bei 1000° C auf 1,4° C genau angegeben war. Dabei wurde völlige Übereinstimmung erzielt. Die freien Lötstellen waren in einem Petroleumbad auf 0° gehalten. Die Messung der elektromotorischen Kraft wurde nach der sehr bequemen Methode von Holmann-Lindeck[1]) durch Kompensation an einem 0,1-Normal-Ohmstück ausgeführt. Die Stromstärke wurde dabei an einem geeichten Präzisionsmilliamperemeter von Siemens & Halske abgelesen. Die Sicherheit der Temperaturbestimmung dürfte bei 1000° auf 2° gewährleistet sein.

Als Hauptdiaphragma benutzte ich jeweils eine wassergespülte Blende von etwa 17 cm Breite und Höhe und 1,5 cm Dicke, die in der Mitte mit einer genau ausgedrehten Öffnung mit abgeschrägten Rändern versehen war. Es standen drei Diaphragmen mit verschiedenen Öffnungen vom Durchmesser etwa 2,64, 1,86 und 1,02 cm zur Verfügung. Die Dimensionen dieser Öffnung mußten genau bekannt sein. Mit einem Zeissschen Komparator wurde ihr Durchmesser an 16 verschiedenen Stellen auf das genaueste ausgemessen. Es stellte sich heraus, daß die Öffnung in allen Fällen etwas elliptisch war, und zwar wich sie bei D. I und III um 3 Prom., bei D. II um 7 Prom. von der genauen Kreisform ab. Aus den erhaltenen Resultaten wurde die Größe der Fläche berechnet. Der mögliche Fehler der Flächenbestimmung quadratisch wird auf 2 Prom. angegeben. Eine nochmalige Bestimmung nach Abschluß der Arbeit fand die Maße unverändert.

---

[1]) Vgl. Burgess u. Le Chatelier, Die Messung hoher Temperaturen. Übers. von Leithäuser, S. 126. Berlin, Springer, 1913.

Zwischen Diaphragma und schwarzem Körper stand noch ein mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllter Trog T, in dessen kreisförmigen Ausschnitt ein kleiner, wassergespülter Hohlzylinder Z eingesetzt war. An ihn schloß sich unmittelbar vor dem Maul des S. K. die wassergespülte Klappe K an, die aus einem Metallbassin von den Dimensionen $9 \times 5 \times 0{,}7$ cm bestand. Dem Empfänger zu war sie gut geschwärzt und auf der anderen Seite durch einen aufgesetzten Blechschirm vor allzu großer Erwärmung geschützt. Sie konnte vom Beobachtungstisch aus geöffnet werden. Die Wasserzuleitung erfolgte durch Gummischläuche, in denen die Temperatur des ein- und ausströmenden Wassers durch Quecksilberthermometer bestimmt wurde. Dieselbe Wassermenge durchfloß den Hohlzylinder, dessen Inneres ebenfalls geschwärzt war und der mit der Klappe zusammen einen kleinen schwarzen Körper von der Temperatur T_2 des fließenden

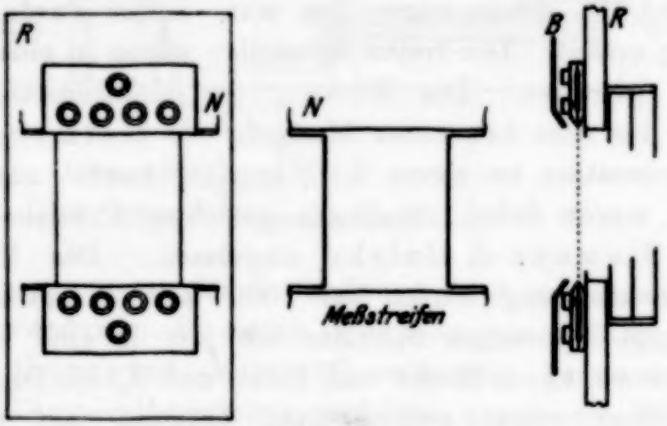


Fig. 2. Empfängerrahmen.

Wassers bildete. Diese Temperatur blieb auf längere Zeit bis auf Bruchteile eines Grades konstant. Rings um die Klappe herum war noch eine ganze Reihe von großen Blechschirmen B angebaut, die in der Figur zum großen Teil nicht eingezeichnet sind und die die Apparatur und Umgebung vor Bestrahlung schützten. Zwischen Diaphragma und Empfänger war ein 34 cm hohes und weites innen geschwärztes Gehäuse G aus Metall und dicker Pappe eingeschaltet.

Der Rahmen R für den Empfängerstreifen (siehe Fig. 2) bestand aus Hartgummi und hatte die Dimensionen $10{,}8 \times 5{,}8 \times 0{,}5$ cm. Der in der Mitte ausgebrochene Spalt war 4 cm hoch, 2,9 cm breit und an den Seiten abgeschrägt. Vor ihm hing zwischen je zwei Kupferbacken oben und unten das Empfängerblech auswechselbar eingespannt. Die Kupferbacken waren 4 cm lang, 1,9 cm hoch und 0,3 cm dick. Sie waren zangenförmig gestaltet, und ihre Kante war

nach vorn unter einem Winkel von 50° abgeschrägt. Durch vier Schrauben konnten sie ausgezogen werden. Zwischen ihren geschliffenen Schneiden, die meist noch mit einem genau geschnittenen Stanniolblättchen bedeckt wurden, saß das Blech fest und gleichmäßig eingepreßt.

Die Meßstreifen selber hatten eine Länge von 4 cm und eine Breite von 3 cm, waren also bedeutend breiter als die bisher von Gerlach und Coblentz angewendeten. Man erlangte so den Vorteil einer größeren Energieausnutzung. An Meßstreifen wurden Manganin- und Konstantanbleche verwandt, deren Dicke 5 bis 12 μ betrug. (Sie waren von den Firmen Heraeus, Hanau, und Sy & Wagner, Berlin, auf das sorgfältigste gleichmäßig ausgewalzt worden.) Beide Metalle haben einen kleinen Temperaturkoeffizienten, Manganin hat außerdem fast gar keine Thermokraft gegen Kupfer. Aber auch bei Konstantan war dieselbe unter den jeweiligen Verhältnissen (Versuchsangaben später) nicht nachweisbar und daher zu vernachlässigen. Die Streifen wurden auf einem Schneideapparat in passender Form mit parallelen Rändern zugeschnitten. Genau an den Einklemmstellen wies das Blech seitwärts je zwei Fortsätze N auf, die dann über die Kupferbacken hinausragten und mit Drähten verbunden waren, an denen der Spannungsabfall gemessen wurde. Durch diese Anordnung eliminierte man sowieso eventuelle Übergangswiderstände oder Thermokräfte zwischen Blech- und Kupferbacken. An einigen Blechen erfolgte die Spannungsmessung dem Vorgange von Coblentz entsprechend durch dünne Potentialdrähte von 25 μ Durchmesser, die beiderseits seitlich an das Blech angelötet waren. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Dimensionen der Meßstreifen:

Tabelle 1.

Nr.	Blech	Länge cm	Breite cm	Dicke μ	Berußung
I	Konstantan	4,0250	2,9428	6	Crovaruß
II	„	4,0217	2,9602		„
III	Manganin	2,7559	3,0690	5	„
IV	Konstantan	4,0369	2,8867		N. w. gl. R.
V	„	2,9804	2,9158		„
VI	„	4,0315 1,9114	1,5444	7	Crovaruß
VII	Manganin	4,0355	3,0038	10	„

An Mitteln für die Schwärzung des Bleches wurden nur diejenigen zwei verwandt, die sich in den vorausgegangenen Untersuchungen von Rubens und Hoffmann[1]) durch mannigfache Vorzüge als

[1]) Rubens u. Hoffmann, Berl. Ber. 1922, S. 424, Nr. 17.

geeignet erwiesen hatten. Es war dies Crovaruß[1]), der durch mehrfaches dünnes Berußen in einer Terpentinflamme und jedesmaliges Baden in Alkohol erhalten wurde, und das von Rubens und Hoffmann angegebene Ruß-Natronwasserglasgemisch.

Beim Berußen schützte ein kleiner Rahmen das gut gereinigte Blech an den beiden Rändern, wo nachher die Kupferbacken angreifen sollten, und noch etwas darüber hinaus vor der Schwärzung. Sodann wurde das Blech in den Kupferbacken glatt und fest eingespannt und seine Fläche bestimmt. Die Ausmessung der Fläche erfolgte ebenfalls auf dem Zeissschen Komparator. Die Länge des Bleches war definiert durch den scharfen Rand der Kupferbacken, unter dem das Stanniolstreifchen ebenfalls genau abschnitt. Durch das Einklemmen umging man Ungenauigkeiten, die bei einem Anlöten des Bleches durch Hervorquellen von Metall aus der Lötfuge sich nie ganz vermeiden lassen. Die kleine, noch ungeschwärzte Zone des Bleches vor den Backen wurde erst nach der Flächenmessung mit flüssigem Ruß gut bestrichen. In dem Fall, daß nach Coblentz die Spannung und damit die Länge zwischen Potentialdrähtchen gemessen wurde, wurde die Mitte des Drahtes beim Austritt aus dem Löthäufchen avisiert. Der seitliche Rand des Bleches war ebenfalls glatt und scharf abgeschnitten. In keinem Fall ragten Rußpartikelchen über ihn hinaus. Die Genauigkeit der Flächenbestimmung betrug mehr als 2 Prom.

Die Heizung des Bleches erfolgte durch einen Strom aus einer Akkumulatorenbatterie, der durch einen Satz teils hinter-, teils nebeneinander geschalteter Widerstände reguliert werden konnte. Die verwendeten Stromstärken betrugen 0,3 bis 1,2 Amp. Die Messung erfolgte durch ein S. H.-Präzisionsamperemeter, das von der Reichsanstalt über den ganzen Skalenbereich geeicht war. Der Fehler der Stromstärkenbestimmung dürfte unterhalb 1 Prom. liegen. Batterie, Einschalter und Widerstände waren derart beschaffen, daß während einer Meßserie bei zehnmaligem Ein- und Ausschalten der Strom völlig konstant blieb.

Der Spannungsabfall bzw. der Widerstand des Bleches, der in der Größenordnung von 0,1 Ohm lag, wurde vor und nach jeder Meßgruppe bestimmt. Die Messung erfolgte durch Kompensation an einen 0,01 Normalohm vermittelst eines Hilfsstromkreises, der ebenfalls ein geeichtes Präzisionsmilliamperemeter enthielt. Es wurden stets mehrere Messungen vorgenommen bei verschiedener Stärke des

[1]) Crova und Compan, C. R. **126**, 707, 1898.

Heizstromes. Dabei ergab sich immer derselbe Wert des Widerstandes und konnten, wie schon oben bemerkt, Fehler aus Thermokräften, die bei der verschiedenen Erwärmung hätten hervortreten müssen, nicht nachgewiesen werden.

Vor dem Streifen in 2 mm Entfernung befand sich in einer Schiene gleitend beiderseits eine Blende B aus 1 mm dickem Messingblech, vorn poliert und auf der Rückseite geschwärzt, die vor das Blech geschoben werden konnte. Über ihre Benutzung wird später noch gesprochen werden. Hinter und neben dem Empfängerrahmen, über seinen Rand hinausgreifend, war ebenfalls ein Satz großer Blenden angebracht, die sich zu einer Röhre zusammenschlossen und jegliche direkte Bestrahlung fernhielten. Innerhalb des Rohres stand 25 cm hinter dem Meßstreifen eine Steinsalzlinse L von etwa 8 cm Durchmesser, die die Strahlung des erwärmten Bleches sammelte und in den Konus und auf die Lötstelle des Radiomikrometers vereinigte. Man hatte so den Vorteil, über die Erwärmung des ganzen Bleches und eventuelle Ungleichmäßigkeiten in seiner Dicke zu integrieren. Gerlach und Coblentz hatten das gleiche durch Verwendung einer linearen Thermosäule erreicht, die dicht (bei Gerlach 1912 z. B. 0,5 mm) hinter dem Blech lag. Schon Valentiner[1]) wies seinerzeit auf eine Fehlerquelle hin, die bei Erwärmung der Umgebung des Bleches während der Bestrahlung auftreten könnte. Gerlach[2]) zeigte zwar, daß eine solche bei den von ihm benutzten Temperaturen nicht eingetreten wäre.

Bei meiner Anordnung macht man sich von vornherein dadurch, daß man nur die vom Streifen ausgehende Strahlung benutzt, von einer Fehlerquelle durch Konvektionsströme usw. in der Umgebung des Bleches unabhängig. Die infolge der geringen Trägheit des Radiomikrometers äußerst rasche Einstellung (12 Sek.) bot außerdem gute Gewähr für die Konstanz der Meßbedingungen.

Das Radiomikrometer war mit einer luftdichten Messinghülle umgeben und mit einer Sylvinplatte verschlossen. Es befand sich in einem hohen schornsteinartigen Aufbau aus dickem Blech, der nur mit einigen Löchern zum Durchtritt der Strahlung und zur Beobachtung versehen war. Die Ruhelage war gut (Juliussche Aufhängung). Die Hauptmessungen wurden zudem in den Nachtstunden ausgeführt, wo man von atmosphärischen Strömungen ziemlich frei war. Die Empfindlichkeit, in der üblichen Weise angegeben, betrug für die Strahlung einer Hefnerkerze in 1 m Entfernung und 1 m Skalen-

[1]) Valentiner, Ann. d. Phys. **39**, 439, 1912.
[2]) Gerlach, ebenda **40**, 701, 1913.

abstand einen Ausschlag von 1500 Skalenteilen. Bei den Messungen kamen Ausschläge in Betracht, die bei 3 m Skalenabstand die Größenordnung von 100 Skalenteilen besaßen.

Rückwand und Öffnung des S. K.-Diaphragmas, Empfängerblech und Radiomikrometer waren stets zueinander parallel und in einer Geraden angeordnet. Ihre Justierung erfolgte mit einer Winkelspiegelvorrichtung, wobei das Innere des S. K. erleuchtet wurde. Die Entfernung R zwischen der Mitte des Diaphragmas und der Mitte des Empfängerbleches wurde auf folgende Weise bestimmt: Auf dem den Meßstreifen tragenden Hartgummirahmen wurde stets an genau derselben Stelle ein dreibeiniges Tischchen aufgesetzt. Die Entfernung von seiner Platte bis zur Ebene des Meßstreifens war mehrfach mit einem Zeissschen Dickenmesser bestimmt und stets unverändert befunden worden. Die Ebene des Diaphragmas wurde dabei durch eine glatte Metallplatte definiert, die auf der Rückseite der Öffnung angepreßt wurde. Zwischen den markierten Mitten von Metallplatte und Tischchen wurde dann ein Stichmaß angesetzt, das vermittelst einer Mikrometerschraube am Kopfende genau verstellbar war. Die Berührung wurde durch einen elektrischen Kontakt angezeigt und das Stichmaß dann an einem genauen Maßstabe ausgemessen. Es wurden Entfernungen von 30 bis 50 cm benutzt. Die Meßgenauigkeit betrug 0,05 mm. Der Korrektionsfaktor α wegen der verschiedenen Entfernung der einzelnen Flächenelemente ergibt sich durch eine kurze Rechnung als:

$$\alpha = \left[1 - \frac{{}^1/_8\,(a^2 + b^2) + p^2}{R^2}\right]$$

(a, b Höhe und Breite des Blechs, p Radius des Diaphragmas).

III. Vorversuche. Damit die Anordnung zu einer genauen Messung brauchbar sein sollte, mußte eine ganze Anzahl von Bedingungen erfüllt sein, die in einer Reihe von Voruntersuchungen geprüft wurden.

Die schwarzen Körper I bis III, nach dem erprobten Modell konstruiert, erwiesen sich als durchaus einwandfrei. Über ihre Strahlungskonstanz und die Art der Temperaturmessung ist schon gesprochen worden. Theoretisch gefordert ist eine völlige Gleichmäßigkeit der Temperaturverteilung im Innern. Mit Sicherheit gewährleistet ist dies bei all diesen Modellen nur in der sogenannten hintersten Kammer, wo das Thermoelement sitzt. Dort wurde es mehrfach mit einem von außen eingeführten zweiten Thermoelement geprüft und bestätigt. Bei den Hauptmessungen gelangte stets nur Strahlung aus der hintersten Kammer auf das Empfängerblech. Bei großer Maul- und Diaphragmaöffnung läßt es sich jedoch nicht ganz

vermeiden, daß bei konstanter Stärke des Heizstromes die der Öffnung näher gelegenen Teile beim Aufziehen der Klappe sich durch Luftströmungen etwas abkühlen und dann eine niedrigere Temperatur zeigen. Diese Differenz mag bei 1000° C etwa 1 bis 2° betragen, wie in einem Fall gemessen werden konnte. Vielleicht sind die Werte, die S. K. I hinter dem Diaphragma I gibt und die meist um 1 Proz. kleiner sind als der Durchschnitt, hierauf zurückzuführen. Mit Sicherheit ließ sich dieses aber nicht nachprüfen und so wurden diese Messungen bei der Mittelwertbildung in gleicher Weise berücksichtigt. Ein Unterschied in der Schwärze der Körper I bis III ließ sich sonst nicht nachweisen, da sie hinter demselben Diaphragma innerhalb der Fehlergrenzen das gleiche Resultat ergaben. Ihre Schwärze dürfte, wie sich aus dem Verhältnis von Oberfläche zur Öffnung ergibt, dem Absolutwert fast vollkommen nahe kommen. Der Kupferkörper S. K. IV, der hinter dem großen Diaphragma I nur für einige Meßreihen Verwendung fand, erfüllte infolge seiner viel kleineren und kürzeren Bauart diese Bedingung nicht ganz. An den von ihm gelieferten Werten war, wie eine Überschlagsrechnung ergab, noch eine Korrektur von 0,2 Proz. anzubringen.

Unbedingt zu vermeiden war die Erwärmung des wassergespülten Hauptdiaphragmas während der Zeit, in der die Klappe gezogen wurde und Strahlung auf seine Rückwand neben die Öffnung fiel. In einer ursprünglichen Anordnung, in der das Diaphragma III mit kleiner Öffnung dem Maul des großen schwarzen Körpers bei etwa 1000° C gegenüberstand, wurde mit einem Thermoelement das Diaphragma innen und außen abgetastet. In dem mittelsten Teile, wo die Wasserschicht nur dünn war, zeigte sich dann beim Aufziehen der Klappe eine Erwärmung, die am Rand mehrere Grade betrug, in einiger Entfernung aber schnell abnahm. Mit zunehmender Temperatur des S. K. vergrößerte sich dieser Effekt, und so zeigen die betreffenden Meßserien ein Ansteigen des Wertes der Strahlungskonstanten um etwa 1,5 Proz. Auf der Rückseite aller Diaphragmen wurde nun eine hochglanzpolierte Aluminiumscheibe als Blende angebracht, die fast bis an die Öffnung heranragte. Die Entfernung zwischen S. K. und Diaphragma wurde in den meisten Meßserien durch Einschalten des oben erwähnten Zylinders vergrößert, auch wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers erhöht. Nach diesen Maßnahmen ließ sich dann eine Erwärmung des Diaphragmas nicht mehr nachweisen und die Meßserien zeigten keine Temperaturabhängigkeit mehr.

Vermieden werden mußte solche Strahlung, die neben dem direkten Strahlenkegel erst nach mehrfacher Reflexion auf das Blech

gelangen konnte. Die Strahlung, die schräg aus dem Maule austrat, wurde größtenteils schon durch die geschwärzte Innenwand des zylindrischen Kühlmantels abgefangen. Der noch übrigbleibende Teil wurde dann in der Wand des ebenfalls gut geschwärzten Kastens *G* absorbiert. Die Kupferbacken, in denen das Blech eingespannt war, waren, wie schon erwähnt, so abgeschrägt, daß reflektierte Strahlung nicht auf das Blech fallen konnte. Sie wurden der Sicherheit wegen noch mit Ruß überzogen, zumal eine Eigenerwärmung bei Bestrahlung und damit Verschiedenheit der Wärmeableitung bei Strom- und Strahlungsheizung ihrer Masse wegen nicht zu befürchten war. Es zeigte sich auch in den Resultaten kein Unterschied. Eine Blende befand sich im Strahlengang nur unmittelbar vor dem Meßstreifen. Eigenerwärmung konnte nicht nachgewiesen werden. Ihre Rückseite, sowie die des Diaphragmas waren ebenfalls gut geschwärzt, so daß auch hier Reflexion als ausgeschlossen gelten konnte. Die Methode der Prüfung der exakten Gültigkeit des Entfernungsgesetzes konnte hier wegen der durch das Radiomikrometer bedingten festen Aufstellung des Empfängerbleches nicht ausgeführt werden. Doch wurden verschiedentlich in den Strahlengang enge Blenden eingesetzt, um die Abwesenheit diffuser Strahlung zu prüfen. Sie änderten am Wert der Konstanten nichts. Von ihrer dauernden Verwendung wurde dann aber abgesehen wegen der Gefahr der Beugungserscheinungen an ihren Rändern. Eine neben dem direkten Strahlenkegel aufgestellte hochempfindliche Thermosäule zeigte nirgends eine merkliche Strahlungsenergie an.

Eigenerwärmung des Kastens konnte nicht nachgewiesen werden. Die Werte blieben unverändert beim Fortnehmen der Schutzwände. Von einem luftdichten Abschluß des Kastens, wie ihn seinerzeit Coblentz anwandte, wurde abgesehen. Daher mußte der Absorption der Strahlung durch die Bestandteile der Luft, CO_2 und H_2O, Rechnung getragen werden. Ihre wechselnden Verhältnisse wurden genau ermittelt. Bei vorliegenden Messungen kommt die Kohlensäure weniger in Betracht. Ihr Haupteinfluß liegt bei Wellenlängen, die der Strahlertemperatur von 300° C entsprechen. Der Kohlensäuregehalt des Beobachtungsraumes wurde mehrfach untersucht und betrug nicht über 0,05 Proz. Von größerem Einfluß ist jedoch der Wasserdampf; die Luftfeuchtigkeit wurde bei jeder Meßreihe mit einem Aspirationspsychrometer gemessen.

Die Herstellung eines absolut schwarzen Empfängers ist bislang noch nicht erreicht. Der auch in dieser Arbeit verwandte Flächenempfänger weist drei verschiedene Mängel auf:

1. Schwierigkeiten bei der Begrenzung des auffallenden Strahlenkegels.

2. Verschiedene Erwärmung in den beiden Fällen der Strom- und Strahlungsheizung.

3. Mangelnde Schwärze.

I. Oben und unten wird der Meßstreifen durch die strahlungsundurchlässigen Kupferbacken begrenzt.

Vermieden werden mußte direkte Strahlung, die unvorhergesehen seitlich um das Blech herum gebeugt oder reflektiert werden konnte. Dies wird durch Blenden vorn und hinten erreicht, deren Anordnung jedoch sorgfältige Vorversuche erforderte. Die Blenden vorn dürfen nicht über das Blech hinausragen und Randpartien beschatten, da infolge der Wärmeableitung sich sofort ein falscher, verkleinerter Wert der Strahlungskonstanten ergibt. Über den Einfluß dieser Blendung wurde eine Reihe von Versuchen angestellt. Die hinteren Blenden waren dabei immer um 2 mm enger als die vorderen. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 zusammengestellt. Sie stehen in Übereinstimmung mit den Werten, die Marten[1]) gelegentlich seiner Untersuchungen über das Pyrheliometer erhielt.

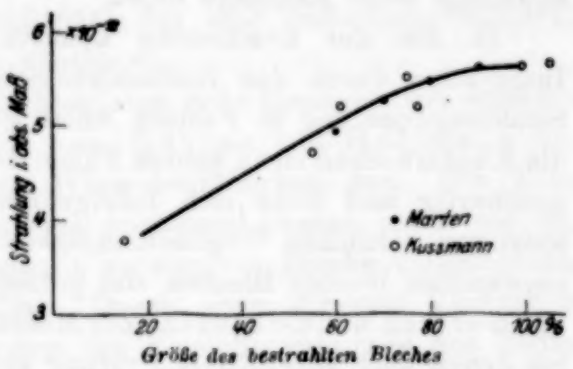


Fig. 3. Randeffekt der Beschattung.

Nicht erklärt ist die Erscheinung von Gerlachs Apparatur, der durch Verengerung der Blenden einen höheren Wert der Strahlungskonstanten erhielt. Ursprünglich war deshalb vorn überhaupt auf eine Blende verzichtet. Die hinteren Blenden durften dann aber nicht zu weit vom Blech abstehen, da sonst ein bei der hohen Empfindlichkeit bemerkbarer Betrag direkt abgebeugter Strahlung in das Radiomikrometer gelangte. So zeigten anfangs Meßserien höhere Werte der Strahlungskonstanten (von der Größenordnung $5{,}9 \cdot 10^{-12}$), Messungen, die sich aber wegen ihrer Abhängigkeit von der Größe der hinteren Blenden als falsch erwiesen. In der zu den Hauptmessungen verwandten Anordnung befand sich dann vorn in 2 mm Entfernung nur eine Schiebeblende, dem Empfänger zu und an den Kanten gut geschwärzt. Sie wurde bis genau an den Rand des Blechs herangeschoben. Mehrfach wurde sie im Laufe einer Meßserie um geringe Beträge nach beiden Seiten verrückt, wobei sich

[1]) W. Marten, Meteorol. ZS. **11**, 342, 1922.

stets derselbe Wert des Resultats ergab. Hinter den Streifen war in 2 mm Abstand eine geschwärzte Hauptblende aus dickem Messing, die den Bruchteil direkter Strahlung abfing, und dann in je 6 mm Entfernung drei sich verengernde Blenden, die außerdem die Randpartien abblendeten. Man verzichtete allerdings dann auf eine Integration über das ganze Blech, doch zeigte sich bei gleichmäßiger Bestrahlung der Vorderseite der Wert unabhängig von der Größe der hinten eingesetzten Blenden.

Alle diese Blenden, sowie das ganze Rohr, das zum Radiomikrometer führte, waren sorgfältig geschwärzt. Eine meßbare Eigenerwärmung bei Bestrahlung fand keinenfalls statt. Wurde statt des Meßstreifens bei sonst unveränderter Anordnung und Blendenstellung eine glänzend polierte Kupferplatte von denselben Dimensionen in die Backen eingespannt, so änderte das Radiomikrometer bei Bestrahlung seine Ruhelage nicht.

II. Bei der Erwärmung konnten zunächst eventuell trotz der Integration durch das Radiomikrometer Temperaturgefälle quer zur Strahlungsrichtung zu Fehlern Anlaß geben. Die Wärmeleitung durch die Kupferbacken ist in beiden Fällen der Strahlungs- und Stromheizung gleichartig und hebt sich infolgedessen heraus. Die Gefahr einer sonstigen seitlichen Ungleichmäßigkeit war an sich bei den von mir verwandten breiten Blechen viel größer, als bei den schmalen Streifen von Gerlach und Coblentz. Zur Messung wurden nur Bleche verwandt, bei denen nach sorgfältiger Prüfung eine gleichmäßige Dicke verbürgt schien. Sie wiesen in keinem Fall durchscheinende Stellen oder gar Löcher auf. Stets wurden sie aus der Mitte der von der Fabrik gelieferten ausgewalzten Blechstreifen ausgeschnitten und mit einem Zeissschen Dickenmesser abgetastet.

Das Verfahren, das Kurlbaum einmal angibt, Betrachtung des auf Rotglut erhitzten Streifens, konnte wegen der dann erfolgenden Oxydation vor der Messung nicht angewendet werden.

Die Schwärzung erfolgte beiderseits äußerst sorgsam und gleichmäßig. Die verwandten Schwärzungsmittel verbürgten bei ihrer Unabhängigkeit von der Schichtdicke (vgl. Rubens und Hoffmann, Michel und Kussmann) sowieso eine gleichmäßige Absorption der Energie an allen Stellen.

Für unbedingte Parallelität der Stromlinien wurde stets Sorge getragen. Die Kupferbacken wurden an den abgeschliffenen Klemmflächen leicht mit Petroleum abgewischt und preßten vorn und hinten an derselben Stelle mit gleichmäßigem Druck an. Die an den Einklemmstellen liegenden Stanniolscheibchen gewährleisteten bei der

Möglichkeit fester Pressung einen überaus vollkommenen Stromübergang.

Geprüft wurden stets: 1. die entsprechende Gleichheit des Spannungsabfalles, an den vier Ecken gemessen, sowie der Nachweis eines verschwindend kleinen Übergangswiderstandes von den Kupferbacken zum Blech; 2. die Proportionalität des Ausschlages mit der Streifenbreite; 3. die Unabhängigkeit des Wertes der Strahlungskonstanten von der Stellung und Größe der hinten angesetzten Blenden.

Alle Bedingungen zeigten sich bei den Hauptmessungen stets als erfüllt. Seitliche Temperaturgefälle bestanden also nicht.

Eine verschiedene Erwärmung in der Strahlungsrichtung ist durch eine Temperaturdifferenz zwischen dem Blech und äußerer bestrahlter Schwärzungsschicht bedingt. Diese Frage ist zuerst von Kurlbaum[1]) nach einer eingehenden Methode untersucht worden. Für eine von ihm benutzte Platinmohrschicht bestand bei einer Temperaturerhöhung von 4° C eine Differenz von 0,016° C, für eine Rußschicht 0,068° C, kann aber hier größere Werte annehmen.

Die in vorstehender Arbeit benutzten Schwärzungsmittel zeichnen sich nach den Untersuchungen von Rubens und Hoffmann vor allen anderen durch ihre gute Wärmeleitfähigkeit aus. Die Temperaturdifferenz ist also prozentual höchstens ebenso groß wie für Platinmohr. Die zu den Messungen verwandten Bleche verschiedener Dicke ergaben dasselbe Resultat. Durch einen direkten Versuch in dieser Richtung wurden außerdem die Einstellungskurven des Radiomikrometers bei Strom- und Strahlungsheizung geprüft. Zu diesem Zwecke wurde während des Ausschlages die Stellung des Radiomikrometers fortlaufend sekundlich abgelesen (die Schwingungsdauer war in diesem Falle auf 15 Sekunden verlängert). Bei einem der gewöhnlichen benutzten Bleche von 6 μ mit Crovaruß zeigten die erhaltenen Kurven die vollkommene Parallelität des Ausschlages in den beiden Fällen. Erst bei einem bedeutend dickeren Blech (25 μ), das außerdem mit 180 μ Natronwasserglasruß geschwärzt war, zeigte sich eine merkbare Verzögerung. Es konnte somit als sicher gelten, daß aus einem solchen Temperaturgefälle und einer Erwärmungsverzögerung in der Schwärzungsschicht wegen der hier verschwindend kleinen Größenordnung kein Fehler bedingt wurde.

Der mangelnden Schwärze des Flächenempfängers mußte durch ein Korrektionsglied Rechnung getragen werden, das additiv zu den gemessenen Werten hinzugefügt wird.

---

[1]) F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. **2**, 546, 1900.

Die von Rubens und Hoffmann [1]) bei 184° C gemessenen Werte für die Absorption der betreffenden Schwärzungsmittel waren nicht direkt anwendbar, da sich inzwischen ein merklicher Temperaturkoeffizient ergeben hatte. — In vorliegender Arbeit wurde die Schwärzung nach zwei Methoden bestimmt.

Eine Reihe von Untersuchungen haben Herr Michel und ich gemeinsam ausgeführt und a. a. O. bereits ausführlich veröffentlicht [2]) Die von uns konstruierte Anordnung gestattete, das Emissionsvermögen bei Zimmertemperatur zu messen. Die mit dem zu untersuchenden Schwärzungsmittel bestrichene Platte befand sich in einem innen gut geschwärzten Hohlraum von der Temperatur der flüssigen Luft, der nur mit einer kleinen Öffnung zum Austritt der Strahlung versehen war. Dieser Mantel absorbierte einerseits die von dem Blech diffus ausgehende Strahlung, andererseits lieferte er infolge seiner tiefen Temperatur fast keinen Beitrag, so daß aus der Öffnung nur die Eigenstrahlung des Bleches heraustrat. Sie wurde durch ein Radiomikrometer mit der Strahlung eines absolut schwarzen Körpers von Zimmertemperatur verglichen. Als Nullage des Instruments diente die Einstellung bei Bestrahlung mit einem als Klappe dienenden schwarzen Körper von der Temperatur der flüssigen Luft. Das Blech, das sich in seiner kalten Umgebung abkühlte, wurde durch einen Heizstrom auf Zimmertemperatur gehalten, und die Gleichheit mit dem schwarzen Körper wurde durch ein in der Rußschicht als Integralinstrument ausgebildetes Platinwiderstandsthermometer aus äußerst dünnem Draht angezeigt. Auf diese Weise wurde das Absorptionsvermögen von Crovaruß und Natronwasserglasruß in der Abhängigkeit von der Schichtdicke usw. untersucht. Es ergaben sich für die betreffenden Schichten Werte von etwa 96,6 Proz. bei Natronwasserglasruß und 96,4 Proz. für Crovaruß. Die Messungen an diesem letzten Ruß waren aus technischen Gründen sehr schwierig (s. unten) und beanspruchten nicht denselben Genauigkeitswert wie die erste Zahl.

Nach Abschluß der Arbeit wurde von den benutzten Blechen nach anderer Methode eine Einzelbestimmung vorgenommen. Hierbei wurde vermittelst einer Thermosäule die von dem auf eine bestimmte Temperatur geheizten Bleche einmal direkt ausgehende, ein andermal „künstlich absolut schwarze“ Strahlung gemessen. Letzteres wurde im zweiten Fall durch Vorschieben einer hochglanzpolierten Nickelhalbkugel erreicht, die als Hohlraum das Blech umschließend die nach

---

[1]) Rubens und Hoffmann, Berl. Ber. 1922, S. 424, Nr. 17.
[2]) Michel und Kussmann, ZS. f. Phys. 18, 263, 1923.

den Seiten ausgehende Strahlung auf dasselbe zurückreflektierte und nur vorn durch eine Öffnung auf die Thermosäule fallen ließ.

Auch hier mußte bei beiden Messungen Temperaturgleichheit vorhanden sein, die bis auf Bruchteile eines Grades durch ein am Blech angebrachtes Thermoelement erkannt wurde. Korrekturen wegen mangelnder Reflexion der Nickelhalbkugel und ihrer Eigenemission wurden experimentell ermittelt und angebracht. Durch Messung bei verschiedenen Temperaturen wurde auf die Schwärzung bei Zimmertemperatur extrapoliert.

Es ergaben sich dabei für den Natronwasserglasruß innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Werte, wie in der obigen Arbeit gefunden ($\sim$ 96,8 Proz.), für Crovaruß dagegen zeigte sich durchschnittlich ein um 1 Proz. höherer Wert von 97,5 Proz. Die Einzelmessungen stimmten in sich gut überein.

Diesem letzten Resultat wurde das größere Gewicht beigelegt, da die zur σ-Bestimmung benutzten Bleche außerordentlich gute Schichten aufwiesen, während in der obenerwähnten Messung sich beim Baden in Alkohol vielleicht doch etwas Siegellack, womit das Widerstandsthermometer am Rand befestigt war, in ihm gelöst hat und die Güte des Rußes beeinträchtigte.

Die Proportionalität der Ausschläge des benutzten Radiomikrometers mit der Intensität der auffallenden Strahlungen waren nach der Ångströmschen Methode und durch Messung der Ausschläge bei der Stromheizung geprüft worden. Innerhalb der verwendeten Ausschlaggrenzen ergab sich völlige Proportionalität mit I^2. Die absolute Größe des Ausschlags war gleichgültig, doch war für die Dauer einer Meßserie die Konstanz der Empfindlichkeit oder die Kenntnis ihrer Veränderung unerläßliche Bedingung.

4. **Messungen und Resultate.** Die Ausführung der Messungen ist nach dem Vorangegangenen verständlich. In der für eine Meßreihe aufgebauten Anordnung wurden nach gehörigen Vorprüfungen Dimension, Widerstand des Bleches und Entfernung R vorher ausgemessen. Bei einer bestimmten, konstantgehaltenen Temperatur des schwarzen Körpers wurde durch Aufziehen der Klappe der Meßstreifen erwärmt und der Ausschlag des Radiomikrometers ballistisch abgelesen. In einer so mehrfach wiederholten Beobachtungsreihe unterschieden sich die Einzelausschläge um höchstens einige Promille. Durch Schließen des Heizstromes wurden dann angenähert dieselben Ausschläge erzielt und der zu obiger Beobachtung gehörige Strom aus der I^2-Proportionalität berechnet.

Nach dem Anheizen des Ofens wurde mit den Messungen erst nach zwei Stunden begonnen, bis sich im Zimmer ein gewisser Gleichgewichtszustand hergestellt hatte. Allerdings ließ sich ein solcher nicht immer abwarten. Mit dem dabei unvermeidbar langsam stetigen Wandern des Nullpunktes war dann eine geringe zeitliche Veränderung der Empfindlichkeit des Radiomikrometers verbunden, die jedoch wenige Promille betrug. Sie wurde bei allen Messungen dadurch ermittelt, daß der zu messende Ausschlag bei Bestrahlung stets vorher und nachher mit denselben zwei Stromheizungsserien verglichen wurde, die ihn der Größe nach eingabelten. Aus diesen vier Werten wurde die Größe des zur Kompensation dienenden Stromes errechnet. Das Mittel zwischen dem ersten und letzten und den beiden mittleren Strombeobachtungsreihen stimmte stets überein, was die stetige und lineare Änderung der Empfindlichkeit bewies. Tabelle 2 zeigt die Beobachtungsdaten für eine beliebige Serie.

Tabelle 2.

Meßreihe Nr. 32. Streifen I. Schwarzer Körper II. Diaphragma II.

Beobachtung.

	Stromheizung		Strahlungsheizung	Stromheizung	
	$0{,}900_0$ Amp.	$0{,}950_0$ Amp.		$9{,}950_0$ Amp.	$0{,}900_0$ Amp.
Ausschlag	116,7	130,2	129,9	130,3	116,6
	117,1	129,8	130,6	130,3	117,1
Mittel aus je acht Beobachtungen	116,9	129,9	130,3	130,0	117,0

Temperatur der S. K.: T_1: vorher 1241^0 abs., nachher 1241^0 abs. Kühlwasser: T_2: 23^0 C $= 296^0$ abs.

Berechnung.

Ampere	Nach Eichtabelle korrigiert	Ausschlag	Mittel	Ausschlag 130,3 entspr. Ampere	Mittel Amp.
$0{,}900_0$	0,9005	116,9	116,95	0,9505	0,9509
		117,0			
$0{,}950_0$	0,9500	129,9	129,95	0,9512	
		130,0			

$T_1^4 = 2371{,}9 \cdot 10^9$. $R = 43{,}06$ cm.

$T_2^4 = 7{,}7 \cdot 10^9$. Widerstand des Bleches: 0,8127 Ohm.

$$\sigma = \frac{0{,}9509^2 \cdot 0{,}8217}{2364{,}2 \cdot 10^9 \cdot 5501 \cdot 10^6} = 5{,}650 \cdot 10^{-12}.$$

Mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung zur Bestimmung der Strahlungskonstanten wurden 153 voneinander unabhängige Meßserien durchgeführt. Jede setzte sich aus 40 Einzelbeobachtungen zusammen. Variiert wurden:

Diaphragma D_1 bis D_3.
Schwarze Körper S.K. I bis S.K. IV.
Temperaturbereich (600 bis 1200° C).
Entfernung (31 bis 49 cm).
Meßstreifen I bis VII mit verschiedenen Dicken und Breiten (s. oben).

Die erhaltenen Resultate zeigen innerhalb der Fehlergrenze keine irgendwie systematische Abhängigkeit von einem der obengenannten Faktoren, insbesondere der Temperatur. Desgleichen gab die Verschiedenheit der Spannungsmessung an den Kanten (Gerlach) und durch Potentialdrähte (Coblentz) keinen Unterschied. Insbesondere zeigte sich das am Meßstreifen Nr. VI, an dem die Messung nach beiden Arten durchgeführt wurde; die Resultate unterschieden sich um 3 Prom. Auch Gerlach hatte schon darauf hingewiesen. Tabelle 3 ergibt eine Gesamtübersicht der Messungen. Tabelle 4 enthält die Mittelwerte der einzelnen Gruppen, wobei die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Einzelmessungen bereits zusammengefaßt sind.

V. Korrekturen. An diesen gemessenen Werten sind zwei Korrekturen anzubringen.

Die erste betrifft die Absorption der Strahlung durch die Bestandteile der Luft, insbesondere Kohlensäure und Wasserdampf. Der Einfluß von CO_2 ist bei höherer Strahlertemperatur und geringem Partialdruck nach den bisherigen Untersuchungen relativ gering und bei kleinem Partialdruck wie hier nicht in Betracht zu ziehen.

Ungleich größer dagegen ist der Einfluß des Wasserdampfes. Vergleicht man die Werte in Tabelle 4 mit dem herrschenden Wasserdampfdruck, so zeigt sich fast durchgängig eine Parallelität der Größe von σ mit der Entfernung R und der Menge des Wasserdampfes. Die ersten Messungen wurden im Winter 1922/23 angestellt, die späteren dann im Frühjahr und Sommer 1923. Da von einem luftdichten Einschluß des Strahlenkegels abgesehen wurde, machte die Luft die Schwankungen der Feuchtigkeit der äußeren Atmosphäre mit. Vom Verfasser konnten bislang keine genaueren Absorptionsmessungen angestellt werden. Es wurden daher die Angaben früherer Autoren herangezogen.

Tabelle 3.

Nr.	S. K.	D	T^0 abs.	$\sigma \cdot 10^{12}$	Nr.	S. K.	D	T^0 abs.	$\sigma \cdot 10^{12}$
	I	III	1152	5,659		I		1088	5,674
			1149	5,672				1089	5,672
	II		1105	5,672				1094	5,671
			1106	5,671				1094	5,685
			955	5,677				1086	5,670
			1074	5,682	60			1088	5,665
			1073	5,619				1203	5,384
			1220	5,639				1207	5,681
			1218	5,671				1285	5,636
10			996	5,684				1288	5,688
			997	5,673		I	I	1010	5,500
			1129	5,674				1070	5,539
			941	5,720				1073	5,505
	I		1382	5,617				1124	5,535
			1378	5,621				1126	5,557
			1379	5,645	70			1130	5,530
			1341	5,562				1130	5,582
	III		1341	5,601		III	III	1362	5,545
			1340	5,571				1361	5,544
20			1340	5,583				1355	5,507
			1438	5,603				1356	5,527
	II		1378	5,710				1489	5,575
			1502	5,624				1492	5,552
			1504	5,680				1495	5,583
			1459	5,695				1494	5,538
			1457	5,691	80			1494	5,544
	II	II	1130	5,615		II		1246	5,578
			1129	5,530				1247	5,640
			1228	5,607				1322	5,641
30			1138	5,590				1323	5,702
			1138	5,629				1354	5,644
			1241	5,650				1355	5,669
			1241	5,650				1355	5,672
	I		1274	5,594				1355	5,691
			1272	5,608					
	I	I	896	5,588					
			895	5,601					
			1085	5,727		II	III	1318	5,694
			1061	5,681	90			1316	5,645
40			1067	5,660				1317	5,584
			855	5,603				1319	5,676
			850	5,562		III		1286	5,532
	II	I	1054	5,504				1287	5,515
			1144	5,602				1369	5,590
			1149	5,576				1369	5,608
			1238	5,619		II	II	1071	5,606
			1241	5,584				1070	5,612
			1340	5,619				1154	5,556
			1345	5,624	100			1155	5,582
								1142	5,572
50	II	II	1167	5,653				1143	5,598
			1171	5,652				1237	5,698
			1103	5,700				1237	5,655
			1104	5,675				1316	5,646
			1213	5,734				1321	5,619
								1311	5,707

Nr.	S. K.	D	T^0 abs.	$\sigma \cdot 10^{12}$	Nr.	S. K.	D	T^0 abs.	$\sigma \cdot 10^{12}$
	II	II	1237	5,588				1430	5,566
			1236	5,571					5,578
110			1239	5,656				1442	5,641
			1241	5,597					5,653
								1444	5,576
									5,588
	II	II	1243	5,604		II	II	1288	5,578
			1243	5,586					5,590
			1251	5,571	150			1289	5,688
			1250	5,529					5,700
	I		1352	6,579				1289	5,618
			1299	5,575					5,630
			1306	5,563				1287	5,638
			1299	5,519					5,650
			1237	5,560				1356	5,591
120			1237	5,552					5,603
			1238	5,544				1355	5,688
			1236	5,561					5,700
					160			1403	5,634
									5,646
	I	II	1236	5,652				1400	5,618
				5,664					5,630
			1340	5,657					
				5,669		II	II	1099	5,597
			1339	5,646				1098	5,617
				5,658				1097	5,618
130			1329	5,651				1095	5,585
				5,663		II	III	1328	5,610
			1327	5,659				1329	5,642
				5,671	170			1329	5,612
			1286	5,606				1330	5,587
				5,618				1331	5,588
			1311	5,613		IV	I	816,6	5,576
				5,625				816,6	5,534
			1314	5,662				820,1	5,530
				5 672				820,6	5,540
140			1427	5,621				824,6	5,562
				5,633				825,3	5,542

Von Untersuchungen über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Gesamtstrahlung liegen bisher wenig ausführliche Messungen vor. Gerlach[1]) untersuchte das Gebiet bis 500° C. W. W. Coblentz gibt bei 1000° C einige Resultate an, die auffallend hoch sind. Warburg und Müller fanden seinerzeit für Strahlertemperaturen von 1100° keine beträchtliche Absorption, während C. Müller[2]) jetzt bei 7 mm Partialdruck H_2O Absorptionswerte von etwa 7 Prom. angibt. Die Entfernung betrug rund 45 cm. Auch Messungen, die Leroy Brown[3]) bei ziemlich hohem Wasserdampfdruck und beträcht-

[1]) W. Gerlach, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **15**, 139, 1918.
[2]) Nach mündlicher Mitteilung.
[3]) S. Leroy Brown, Phys. Rev. **21**, 1, 1923.

Tabelle 4.

Nr.	Partialdruck mm H_2O	R	$\sigma \cdot 10^{12}$		$\sigma \cdot 10^{12}$ korr.
1— 2	5,4	31,12	5,665	+ 0,2	5,676
3— 13	6,2	31,12	5,671	+ 0,2	5,682
14— 16	5,6	50,53	5,628	+ 0,3	5,645
17— 21	8,7	50,53	5,584	+ 0,6	5,618
22— 26	5,8	50,53	5,680	+ 0,4	5,702
27— 33	6,0	43,06	5,610	+ 0,8	5,632
34— 35	12,1	43,06	5,601	+ 0,8	5,645
36— 42	12,1	49,32	5,631	+ 0,8	5,676
43— 49	?	43,20	5,590	+ 0,8	5,635
50— 54	12,3	43,38	5,678	+ 0,8	5,723
55— 64	12,3	43,38	5,661	+ 0,9	5,706
65— 71	13,6	48,24	5,533	+ 0,9	5,588
72— 80	11,3	44,78	5,546	+ 0,8	5,590
81— 88	10,1	44,78	5,655	+ 0,7	5,695
89— 92	12,0	44,13	5,649	+ 0,8	5,694
93— 96	?	43,97	5,664	+ 0,8	5,710
97—107	12,6	44,36	5,622	+ 0,8	5,667
108—111	14,0	42,38	5,603	+ 0,9	5,653
112—115	9,9	44,69	5,572	+ 0,7	5,612
116—123	9,9	44,69	5,557	+ 0,7	5,597
124—147	10,2	44,69	5,635	+ 0,7	5,675
148—163	10,6	44,69	5,638	+ 0,7	5,678
164—167	10,7	44,32	5,604	+ 0,8	5,649
168—172	12,5	44,24	5,608	+ 0,8	5,653
173—178	11,4	45,22	5,547	+ 0,8	5,592

Crovaruß, Nr. 1—107, 124—178 . . . Mittelwert: $5,66_2$,
Natronwasserglasruß, Nr. 108—123 . . „ $5,61_4$.

lichen Entfernungen (bis 2,5 m) anstellte, scheinen auf eine nicht allzugroße Absorption hinzudeuten.

Trägt man die nach Coblentzschen Arbeiten von Gerlach berechneten Mittelwerte, die Messungen nach Valentiner, die Werte von Leroy Brown und C. Müller graphisch auf, so scheint die Annahme gerechtfertigt, daß die Absorption dabei linear von der Länge der durchstrahlten Strecke abhängt.

Man kann nun in erster Annäherung sicher die Annahme machen, daß die Absorption von dem Partialdruck des Wasserdampfes in ähnlicher Weise abhängt, wie sie Gerlach für die CO_2-Absorption fand; die andersartigen Werte, die Coblentz an einer Stelle erhält, sind sicher durch Zufall zu erklären.

In dem hier in Betracht kommenden Gebiet stimmen dann alle Messungen überein, und so läßt sich der betreffende Absorptionswert wohl mit einer Sicherheit von 1 bis 2 Prom. angeben. So wurde für eine Entfernung von rund 45 cm und Strahlungstemperaturen von etwa 1000° C die Kurve Fig. 4 aufgezeichnet, nach der als Norm

die Werte vorliegender Arbeit korrigiert wurden. Nach der Veröffentlichung neuer Absorptionsmessungen, die in der Reichsanstalt im Gange sind, könnte sie entsprechend genauer berichtigt werden.

In Tabelle 4, Spalte 6 sind die so korrigierten Werte eingetragen. Die daraus folgenden Mittelwerte sind:

$$\sigma = 5{,}66_3 \text{ bzw. } 5{,}61_4 \,.\, 10^{-12} \text{ Watt cm}^{-2} \text{ grad}^{-4}.$$

Die zweite Korrektur betrifft die mangelnde Schwärze des Empfängers. Ihr Wert wurde, wie oben erwähnt, ermittelt und dementsprechend eine additive Größe von 2,5 und 3,2 Proz. hinzugefügt.

Als Mittelwerte aller Beobachtungen und als Schlußresultat folgt dann für die Größe der Strahlungskonstanten:

$$\sigma = 5{,}79_5 \,.\, 10^{-12} \text{ Watt cm}^{-2} \text{ grad}^{-4}.$$

VI. Fehlergrenzen. Die Möglichkeit systematischer Fehler der Anordnung ist in einem vorigen Kapitel besprochen worden. Nach

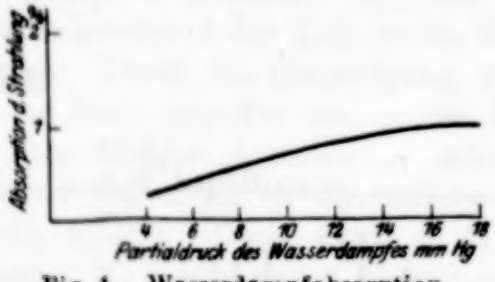


Fig. 4. Wasserdampfabsorption.

den Ergebnissen der dort angegebenen Prüfmethoden können solche aber wohl als ausgeschlossen gelten.

Die Genauigkeit der einzelnen Messungen dürfte den zufälligen Fehlern nach wie folgt veranschlagt werden:

Kompensierte Stromstärke (quadratisch), Ablesung von I und Radiomikrometer	0,5 Proz.
Widerstand	0,1 „
Temperatur (vierte Potenz)	0,8 „
Diaphragma	0,2 „
Streifen	0,2 „
Entfernung R (quadratisch)	0,1 „
Kenntnis der Absorption	0,2 „

Hieraus ergibt sich der durch das Zusammenwirken im Mittel zu erwartende Fehler als 1 Proz.

VII. Diskussion. Trägt man die gemessenen Einzelresultate zuzüglich der Korrektion für die atmosphärische Absorption in Koordinatenpapier ein, so daß die Abszisse die verschiedenen Werte für σ, die Ordinate die Zahl angibt, wie oft der betreffende Einzelwert im Laufe der Untersuchungen gefunden wurde, so erhält man die

typische Kurvenform der zufälligen Fehlerverteilung. In Fig. 5 sind neben den Ergebnissen des Verfassers die entsprechenden Werte von Gerlach[1]) und W. W. Coblentz eingezeichnet worden.

Durch die Einengung der Spanne zwischen größtem und kleinstem Meßwert zeigt sich der Fortschritt vorliegender Arbeit.

Vergleicht man die drei Kurven und die ihnen zugrunde liegenden Tabellen, so kommt man zu dem Schluß, daß die Meßwerte der drei Autoren Übereinstimmung zeigen. Die kleine Verschiebung der

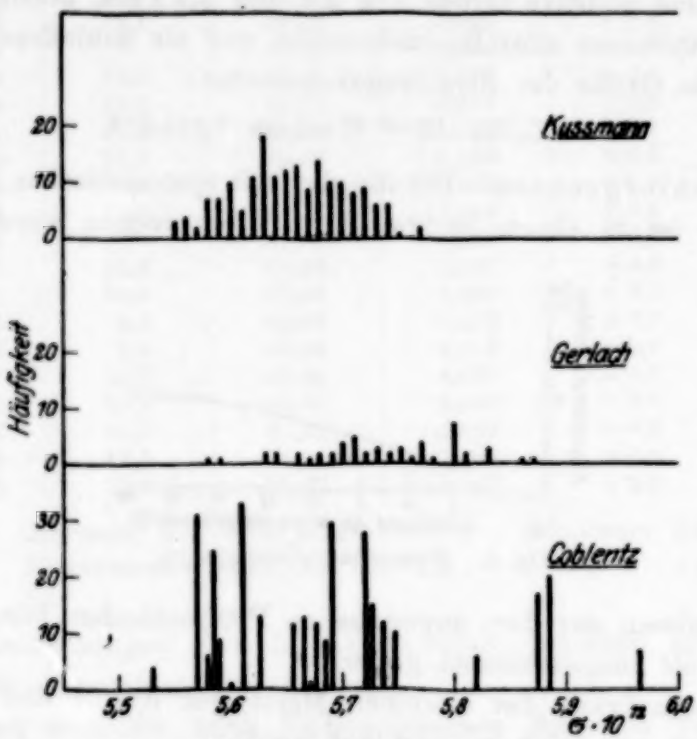


Fig. 5. Übersicht der Einzelmessungen.

Gerlachschen Werte zu größeren Zahlen ist allerdings nicht ganz geklärt und vielleicht durch eine Verschiedenheit der Absorption zu verstehen.

Die Ergebnisse unterscheiden sich nur in den additiven Korrektionen, betreffend die mangelnde Schwärze des Empfängers und Absorption durch den Wasserdampf der Luft.

Gerlach und Coblentz benutzten beide als Schwärzungsmittel Platinmohr. Die Eigenschaften ihrer Schichten können nach ihren Angaben als gleichförmig angesehen werden.

Über die Absorption geschwärzter Flächen liegen nun eine Reihe von Arbeiten vor. Die Untersuchungen von Rubens[2]) und

[1]) W. Gerlach, ZS. f. Phys. **2**, 76, 1920.
[2]) Rubens u. Hoffmann, Berl. Ber. 1922, Nr. 17.

Hoffmann ergaben bei 184° für Crovaruß und Natronwasserglasruß 94 bis 95 Proz., für Platinmohr rund 96 Proz. Bei 100° fand Kurlbaum für Platinmohr 97 Proz. Eine gewisse Parallelität und gleichartiges Verhalten dieser Schwärzungsmittel, die Messungen von Hoffmann[1]) über den linearen Verlauf des Temperaturkoeffizienten, die Absorptionswerte von rund 96 bis 97 Proz. für die übrigen Schwärzungsmittel[2]) lassen auch für Platinmohr bei Zimmertemperatur höchstens eine Absorption von 98 Proz. erwarten.

Coblentz bestimmte bei Platinmohr dagegen die Absorption zu rund 99 Proz., welcher Wert auch von Gerlach angenommen wurde. Seine Messungen stellte er dabei nach einer Methoden, auf deren Fehlerquelle Michel und ich in der oben erwähnten Arbeit schon hingewiesen haben, und die ihn wohl einen zu hohen Wert der Absorption des Platinmohrs finden ließ, woraus sich dann sein zu kleiner Wert für die Strahlungskonstante erklären läßt.

Hinsichtlich der anderen Korrektur für die Absorption der Strahlung durch den Wasserdampf der Luft ist das Wesentliche schon vorher bemerkt worden. Durch die Hinzufügung dieses Faktors — der vielleicht etwas zu hoch gegriffen ist, er ist wesentlich größer veranschlagt als in den übrigen Arbeiten — scheint vorliegender σ-Wert etwas höher zu liegen, als es theoretische Untersuchungen erwarten lassen [etwa 5,73][3]). Doch steht er in guter Übereinstimmung mit dem von K. Hoffmann[1]) gefundenen Werte $5{,}76_4$. Die von letzterem angewendete Westphalsche Methode gestattet es, diese Korrektur zu eliminieren. Eine Entscheidung wird sich wohl aber erst durch genauere Absorptionsmessungen treffen lassen.

Zusammenfassung. 1. Es wurde eine Neubestimmung der Konstanten σ des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes der Gesamtstrahlung ausgeführt. Nach Hinzufügung der der Größe nach noch nicht genau feststehenden Korrektion für Absorption durch Wasserdampf von rund 0,8 Proz. ergab sich als Resultat:

$$\sigma = 5{,}79_5 \cdot 10^{-12}\ \text{Watt cm}^{-2}\,\text{grad}^{-4}.$$

2. Es wurde darauf hingewiesen, daß die nach der elektrischen Kompensationsmethode ausgeführten Messungen (Gerlach, W. W. Coblentz, Kussmann) in den Meßwerten Übereinstimmung zeigen.

Sie unterscheiden sich nur in den additiven Korrektionsgliedern für die mangelnde Schwärze des Empfängers, dessen Bestimmung in

[1]) K. Hoffmann, ZS. f. Phys. **14**, 301, 1923.
[2]) Michel u. Kussmann, ebenda **18**, 263, 1923.
[3]) L. Flamm, Phys. ZS. **18**, 515, 1917.

der Arbeit von Coblentz mit einer Fehlerquelle behaftet zu sein scheint, und für den Verlust durch die Wasserdampfabsorption.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Grundgedanke und Anordnung stammt von meinem hochverehrten Lehrer, dem Geheimrat Rubens, unter dessen Leitung auch die Vorversuche ausgeführt wurden. Leider war es mir nicht vergönnt, ihm am Abschluß der Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Für mannigfache Ratschläge und Hilfe bin ich den Herren Dr. Hettner und Dr. Michel zu großem Danke verpflichtet.

Berlin, Physik. Institut der Universität, August 1923.

Über die Absorptionsspektren im Röntgengebiet.

Von **D. Coster** in Haarlem.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 7. April 1924.)

Es werden neue Messungen mitgeteilt über die Feinstruktur der K-Kante der Elemente Ti, V, Cr und Mn und der L_{III}-Kante der Elemente Sn, Sb, Te und J, und es wird gezeigt, daß der Charakter der Feinstruktur von dem chemischen Zustande des betreffenden Elementes abhängig ist. Eine Absorptionslinie an der weichen Seite der Hauptkante wird bei diesen Elementen nur angetroffen, wenn das Element sich in einer höheren Oxydationsstufe befindet. Es wird versucht, eine qualitative Deutung von den bei der Feinstruktur auftretenden Erscheinungen zu geben.

§ 1. In den älteren Betrachtungen über Absorptionsphänomene im Röntgengebiet begegnet man häufig folgender Figur (Fig. 1). Sie gibt die Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge des absorbierten Röntgenlichtes für ein bestimmtes absorbierendes Element. Die Kurve wurde in folgender Weise gedeutet: Geht man in der Richtung der kürzeren Wellenlängen (also größerer $h\nu$), so wird bis zu einer gewissen Grenze die Wahrscheinlichkeit, daß ein Energiequant in einer gegebenen Substanzmenge absorbiert wird, immer geringer. Passiert man die Grenze (z. B. die K-Grenze des absorbierenden Elementes), so kommt für das Energiequantum eine neue Möglichkeit, absorbiert zu werden, hinzu: das Energiequant reicht jetzt auch aus, ein Elektron aus einer weiter im Innern des Atoms gelegenen Schale (z. B. K-Schale) nach der Oberfläche herauszuheben. Hat man einmal die Grenze passiert, so nimmt die Absorption wieder regelmäßig ab. Sie bleibt aber immer größer, als der Extrapolation des Teiles der Kurve vor dem plötzlichen Anstieg entsprechen würde. Diese größere Absorption fällt auch hier mit der Entfernung eines Elektrons aus der inneren Schale (K-Schale) zusammen. Die dafür benötigte Energie ist jetzt kleiner als das Energiequant und der Überschuß an Energie wird dem Elektron während des Absorptionsaktes als kinetische Energie mitgegeben.

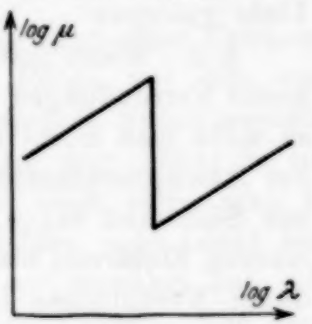


Fig. 1.

In seiner bedeutsamen Arbeit über den Seriencharakter der Röntgenstrahlen hat Kossel[1]) schon die Vermutung ausgesprochen,

[1]) W. Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 339, 1916.

daß der Umstand, daß für das aus dem Innern des Atoms herausgehobene Elektron noch verschiedene Quantenbahnen an der Peripherie des Atoms offen stehen, sich in dem Absorptionsspektrum ausdrücken dürfte. In der Tat gelang es Stenström[1]), Hertz[2]) und Fricke[3]), eine „Feinstruktur" der Absorptionsgrenzen experimentell nachzuweisen. Das Resultat dieser Forscher war folgendes: Wenn man die Absorptionsgrenze in der Richtung der kleineren Wellenlängen passiert, hat man es nicht mit einer fortwährend abnehmenden Absorption zu tun, sondern es wechseln sich noch Gebiete größerer Absorption mit solchen kleinerer Absorption ab. So sieht man häufig bei photographisch aufgenommenen Absorptionskanten gerade dort, wo der Hauptsprung in der Absorption stattfindet, eine weiße Linie, die auf beiden Seiten von Gebieten größerer Schwärzung begrenzt wird. Diese Linie zeigt also eine jedenfalls äußere Analogie zu der Linienabsorption im optischen Gebiete. Oft zeigt sich noch nach kürzeren Wellenlängen hin ein zweites Gebiet erhöhter Absorption von dem ersten Gebiet durch eine dunkle, ziemlich breite und diffuse Linie getrennt.

§ 2. Wenn man bedenkt, daß die Absorptionsspektren mit Hilfe fester Verbindungen des betreffenden Elementes aufgenommen wurden, so sieht man leicht ein, wie schwierig es sein muß, die Feinstruktur der Absorptionskanten quantitativ zu deuten. Man kann nicht einmal mit Sicherheit sagen, welche Frequenz gerade der Entfernung eines inneren Elektrons bis ins Unendliche entspricht. Eine genaue Kenntnis dieser Verhältnisse ist in letzter Zeit von größerer Bedeutung geworden durch den angestellten Versuch[4]), gewisse Unregelmäßigkeiten in der Änderung der Bindungsenergien der inneren Elektronen mit steigender Atomzahl mit Bohrs Theorie des sukzessiven Aufbaus der Elemente im periodischen System in Zusammenhang zu bringen. Außer der Unsicherheit in den Werten der Bindungsenergien der inneren Elektronen, welche ihren Ursprung in der oben besprochenen Unsicherheit in der Deutung der Feinstruktur findet, gibt es noch eine andere Ursache, die es schwierig macht, die für die verschiedenen Elemente gefundenen Bindungswerte miteinander zu vergleichen. Die Versuche von Bergengren[5]) und Lindh[6]) haben

[1]) W. Stenström, Dissertation Lund, 1919.
[2]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **3**, 19, 1920.
[3]) H. Fricke, Phys. Rev. **16**, 202, 1920.
[4]) D. Coster, Phil. Mag. **44**, 545, 1922; N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.
[5]) Bergengren, ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920.
[6]) A. E. Lindh, ebenda **6**, 303, 1921; Dissertation Lund, 1923.

gezeigt, daß die Lage des Hauptsprunges in der Schwärzung der Absorptionskante abhängig ist von dem physikalischen und chemischen Zustande des betreffenden Elementes. Will man also vergleichbare Werte bekommen, so wäre es nötig, bei der Bestimmung der Absorptionsgrenzen das absorbierende Element in einem solchen Zustande zu haben, daß seine Atome so wenig wie möglich von Atomen desselben oder eines anderen Elementes beeinflußt werden, d. h. als einatomiges Gas, was in den meisten Fällen experimentell nicht zu verwirklichen ist.

Es ist also nicht ganz ohne Bedeutung, zu versuchen, einerseits etwas Näheres über die Deutung der Feinstruktur der Absorptionskanten auszusagen, andererseits zu einer Abschätzung der Verschiebung in der Kante zu kommen, die damit zusammenhängt, daß man das zu untersuchende Element nicht als einatomiges Gas, sondern in irgend einem Kristallverband oder einer chemischen Verbindung benutzt; mit diesen Zielen vor Augen habe ich die vorliegende Arbeit angefangen.

§ 3. Es wurde bei den Versuchen ein Siegbahnscher Vakuumspektrograph benutzt. Obwohl die benutzte Röhre vor den von Siegbahn[1]) beschriebenen Typen nichts wesentlich Neues enthält, scheint es mir doch von Interesse zu sein, sie hier näher zu beschreiben, da es mir vorkommt, daß sie sich, auch wenn man in solchen Sachen über keine große Erfahrung verfügt, sehr leicht herstellen läßt und sie sich in der Praxis ebenso gut bewährt hat, wie die neueren kompakter gebauten Siegbahnschen Röhren. Um ganz sicher zu sein, daß das Material der Röhre vakuumdicht war, wurde der Röhrenkörper aus einem massiven, gezogenen Messingstab gedreht. Es wurden zwei ebenfalls aus massivem Messing gedrehte Seitenstücke angelötet, eines für die Verbindung mit der Hochvakuumpumpe, eines zum Einsetzen der Kathode. Eventuelle Fehler an den Lötstellen können von außen leicht mit Picein gedichtet werden. Außer der Kathode und Antikathode wurden auch diese Lötstellen durch strömendes Wasser gekühlt. Zu diesem Zwecke waren zwei Rinnen eingedreht, die mit Messingringen verschlossen wurden. Die übrigen Einzelheiten sind der Fig. 2 leicht zu entnehmen. Statt einer näheren Besprechung kann auf die bezügliche Literatur verwiesen werden[2]).

[1]) M. Siegbahn, Jahrb. d. Radioakt. **18**, 240, 1921; ZS. f. Phys. **9**, 68, 1922; Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin, Julius Springer, 1924.

[2]) M. Siegbahn, l. c.

Als Vorpumpe wurde eine Kapselpumpe benutzt, als Hochvakuumpumpe eine Quarzpumpe der Firma Hanff & Buest. Da nicht mit flüssiger Luft gekühlt wurde, konnte der Quecksilberdampf während des Betriebes zu der Röhre hinüberdestillieren; dies wurde aber gar nicht als betriebsstörend empfunden. Nur wurde dafür Sorge getragen, daß nicht beim Vollaufen des Apparates der ganze Dampfinhalt der stark erhitzten Pumpe in die Röntgenröhre mitgeführt wurde. Zu diesem Zwecke war zwischen Pumpe und Röntgenröhre ein Hahn mit Quecksilberverschluß angebracht. Dieser wurde erst geschlossen und danach konnte man erst Pumpe und Spektrograph und dann die Röhre durch ein in einem Seitenstück

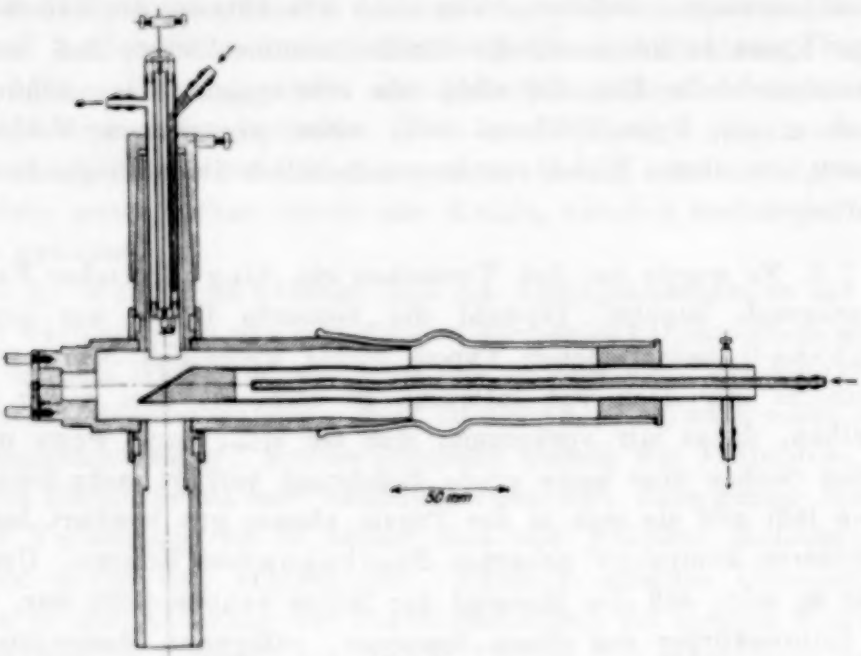


Fig. 2.

befindliches Hahnsystem vollaufen lassen. Dies System bestand aus einem Hahn mit Quecksilberverschluß und einem gewöhnlichen Glashahn. Wenn mit niedriger Spannung gearbeitet wurde, war es oft nötig, durch Öffnen des ersteren dieser beiden Hähne das Vakuum etwas zu verschlechtern, da sonst wegen der Raumladungswirkung fast kein Strom durch die Röhre erhalten werden konnte. Als Spannungsquelle wurde ein altes Induktorium benutzt, das primär durch Wechselstrom von 50 Perioden (ohne Unterbrecher) gespeist wurde. Das Induktorium diente also als Hochspannungstransformator. Ohne überlastet zu werden, konnte es in dieser Weise bei einer Stromstärke von 25 mA leicht eine Spannung von etwa 25 kV geben. Meistens wurde mit 15 bis 20 kV und 10 bis 15 mA gearbeitet.

Es wurde in dem sekundären Kreise kein besonderer Gleichrichter benutzt, da die Röhre selbst als solcher fungiert. Die ziemlich einfache Einrichtung der Versuchsanordnung wird in der Fig. 3 wiedergegeben. Die Expositionszeiten variierten von $2^1/_2$ bis 5 Stunden.

Die Substanz wurde pulverisiert und womöglich trocken in dünnes Seidenpapier eingerieben, da sonst die hochoxydierten Elemente leicht reduziert werden könnten. In der Tat geschah dies, als ein mit einer Lösung von $KMnO_4$ getränktes Papier benutzt wurde, was sowohl an dem Papier als auch an dem veränderten Aussehen der Absorptionskante leicht zu erkennen war (s. Tabelle 1). Die

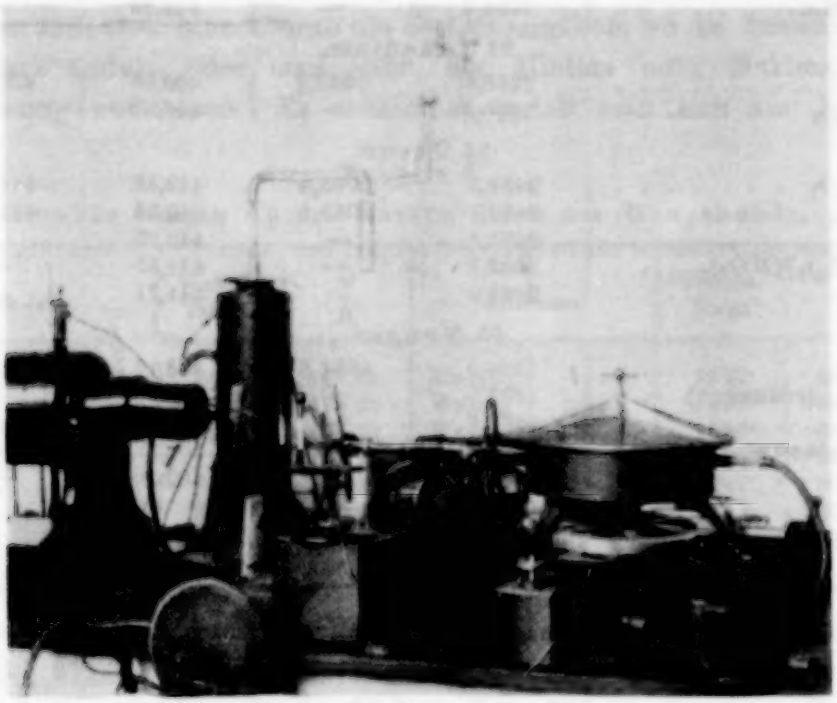


Fig. 3.

stark hygroskopische Überjodsäure konnte leider nicht trocken auf das Papier gebracht werden, und hier zeigte sich auch, daß das Papier teilweise oxydiert war. Ich habe die Daten dieser Substanz zwar hier doch unter Vorbehalt gegeben, da sie sich gut in diejenigen für die höchstoxydierten Formen des Antimons und des Tellurs einfügen lassen, so daß man hoffen kann, daß die Reduktion die Resultate nicht wesentlich beeinträchtigt hat. In den anderen Fällen war von einer Oxydation des Papiers oder einer Reduktion der Substanz nichts zu spüren.

§ 4. In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die so erhaltenen Resultate zusammengestellt worden. Zum näheren Verständnis der benutzten

Symbole möchten wir folgendes bemerken: In den Tabellen 1 und 2 sind nur die Haupterscheinungen auf den Platten angegeben, gegen welche die in der Tabelle 3 eingeführten dunklen Linien als etwas

Tabelle 1.

Substanz	Wellenlänge		$\frac{\nu}{R}$	
	K	Ka	K	Ka
22 Titan.				
TiO_2	2482,9	2489,5	367,02	366,05
Titan Met.	2484,0	—	366,85	—
23 Vanadium.				
V_2O_5	2256,4	2262,8	403,86	402,73
$V_2(SO_4)_3$	2256,7	—	403,82	—
24 Chrom.				
$Na_2Cr_2O_7$	2059,5	2065,0	442,48	441,39
K_2CrO_4	2059,1	2065,2	442,54	441,36
Cr_2O_3	2060,6	—	442,25	—
$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$	2063,8	—	441,55	—
$CrCl_3$	2063,0	—	441,71	—
25 Mangan.				
$KMnO_4$	1886,0	1891,3	483,17	481,81
$KMnO_4$ (reduziert)	1887,5	—	482,80	—
Mn_3O_4	1888,9	—	482,44	—
Manganiacetat	1887,8	—	482,72	—
$MnSO_4$	1889,2	—	482,36	—

Tabelle 2.

Substanz	Wellenlänge		$\frac{\nu}{R}$	
	L_{III}	$L_{III}a$	L_{III}	$L_{III}a$
Zinn.				
SnO_2	3140,6	3147,5	290,15	289,52
Antimon.				
$KSbO_3$	2984,1	2990,8	305,37	304,69
Sb_2O_3	2985,1	2991,1	305,27	304,66
Tellur.				
H_2TeO_4	2840,6	2846,6	320,81	320,12
H_2TeO_3	2842,2	2846,9	320,62	320,09
Te Met.	2847,1	—	320,06	—
Jod.				
HJO_4	2705,8	2711,3	336,79	336,10
HJO_3	2707,1	2711,5	336,63	336,08
KJ	2712,2	—	335,99	—
J	2712	—	335,97	—

Nebensächliches zurücktreten. Diese „Haupterscheinungen“ sind erstens eine Kante K bzw. L_{III}, die in allen Fällen gefunden wurde, und zweitens eine weiße Linie Ka bzw. $L_{III}a$ an der weichen Seite der Hauptkante, die nur in besonderen Fällen auftrat. Wo die weiße Linie nicht angegeben worden ist, war die Platte in der Regel nicht weniger gut als dort, wo sie wohl gefunden wurde, so daß man annehmen muß, daß in diesen Fällen die Linie auch wirklich nicht existiert.

Weiter waren auf der kurzwelligen Seite von K bzw. L_{III} meistens noch einige weniger prononzierte Schwärzungsänderungen zu bemerken. Es ist natürlich ziemlich willkürlich, wie man diese in den Tabellen andeutet. Man könnte die Stellen angeben, wo die Schwärzung sich stark ändert, oder man kann die Minima oder Maxima der Schwärzung ausmessen. Es scheint uns, daß man sich am besten

Tabelle 3.

Dunkle Linien an der harten Seite der Hauptkante.

Substanz	Wellenlänge	$\frac{\nu}{R}$	Substanz	Wellenlänge	$\frac{\nu}{R}$
TiO_2	2467	369,80	$MnSO_4$	1882	484,26
TiO_2	2428	375,35	Mn_3O_4	1880	484,66
$V_2(SO_4)_3$	2246	405,79	Manganiacetat .	1880	484,66
$K_2V_4O_{11}$	2228	408,96	SnO_2	3135	290,68
$CrCl_3$	2050	444,62	$KSbO_3$	2977	306,11
$CrCl_3$	2031	448,68	H_2TeO_4	2835	321,39
K_2CrO_4	2043	446,06	HJO_3	2701	337,42
$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$	2053	443,90			

Rechenschaft vom Aussehen der Platten gibt, wenn man die letztere Methode wählt. Die Maxima der Schwärzung an der kurzwelligen Seite der Hauptkante gibt die Tabelle 3[1]). Die Werte dieser Tabelle müssen als nur vorläufige betrachtet werden. Das Hauptinteresse war bei den vorliegenden Untersuchungen auf die Bedingungen für das Auftreten der weißen Linie Ka bzw. $L_{III}a$ gerichtet. Es ist wahrscheinlich, daß man bei einer genaueren Untersuchung Bestimmteres über die dunklen Linien der Tabelle 3 aussagen kann. Daß sie von einem anderen Typus sind als die Erscheinungen der Tabellen 1 und 2, kann auch aus folgendem geschlossen werden: Wenn man dickere Absorptionsschichten benutzt und länger exponiert, so kann man den Schwärzungsunterschied zu beiden Seiten der Kante

[1]) In einigen Fällen sind solche dunklen Linien auch schon von Fricke, l. c., beobachtet worden. Zweifelsohne müssen auch die von Lindh, l. c., gegebenen Nebenkanten oft so gedeutet werden.

immer stärker markieren. Die Absorptionslinie Ka bzw. $L_{III}a$ bleibt dabei immer schön sichtbar, die dunklen Linien der Tabelle 3 hingegen werden schwächer und sind schließlich kaum zu erkennen. Dies bedeutet offenbar, daß in dem Gebiet, das die Absorptionslinie Ka bzw. $L_{III}a$ von der entsprechenden Kante trennt, die K- bzw. L-Absorption gar keine Rolle spielt. In dem Gebiete an der kurzwelligen Seite der Kante hat man es immer mit K- bzw. L-Absorption zu tun; die Wahrscheinlichkeit dieser Absorption variiert noch in einer merkwürdigen Weise. Sehr häufig ist die Entfernung Hauptkante — erste dunkle Linie (s. Tabelle 3) ziemlich klein. In diesen Fällen bekommt man oft den Eindruck einer weißen Linie, die also an ihrer langwelligen Seite von der Hauptkante begrenzt wird, während sie an ihrer kurzwelligen Seite weniger scharf begrenzt ist. Diese „weiße Linie" soll nicht mit unserer Linie Ka bzw. $L_{III}a$ der Tabellen 1 und 2 verwechselt werden. Die Photometerkurven (Fig. 4 und 5), die Herr Prof. Ornstein freundlichst für mich in seinem Laboratorium hat aufnehmen lassen, zeigen in sehr überzeugender Weise den großen Unterschied zwischen den zwei hier besprochenen Erscheinungen in der Feinstruktur. In Fig. 5 sieht man die weiße Linie $L_{III}a$ des Jods, die auf der langwelligen Seite der Kante L_{III} liegt. Eine entsprechende Linie Ka für Mangan ist in der Fig. 4 nicht vorhanden. Hier sieht man aber die breite dunkle Linie zu der kurzwelligen Seite der Kante K.

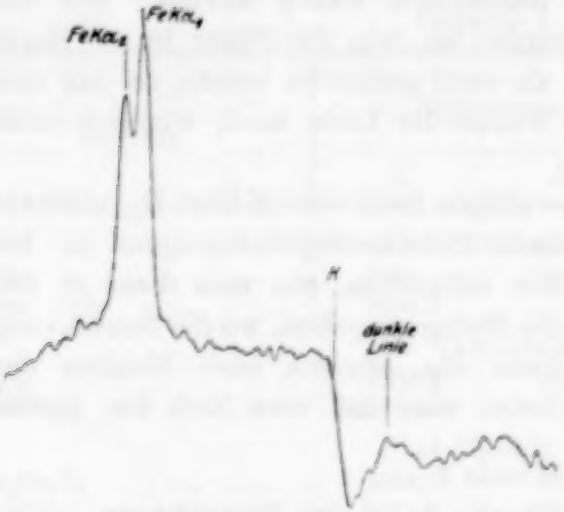


Fig. 4. K-Kante des Mangans in $MnSO_4$ (Referenzlinie Fe $K\alpha$).

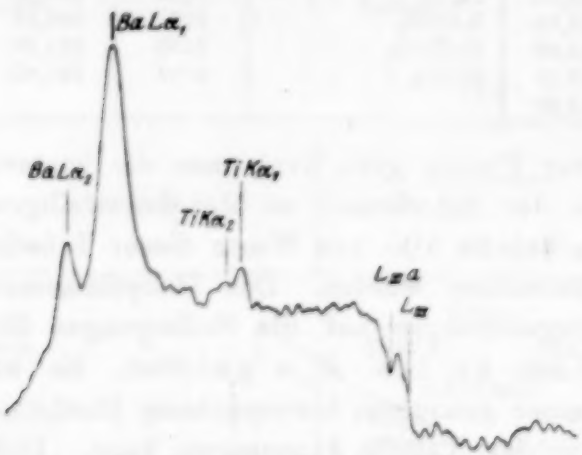


Fig. 5. L_{III}-Kante des Jods in HJO_3 (Referenzlinie Ba $L\alpha$).

§ 5. Die Lage der Kanten usw. wurde relativ zu einer Referenzlinie bestimmt, die auf derselben Platte mitphotographiert wurde. Als Referenzlinien wurden womöglich die von Siegbahn und Dolejsek[1]) gemessenen K-Linien benutzt, die wahrscheinlich zu den bestbekannten Röntgendaten gehören. Nur für Ti und J wurden andere Linien benutzt (bzw. Ce $L\alpha_1$ und Ba $L\alpha_1$). Die Abstände auf den Platten wurden, insofern es die Kanten K bzw. L_{III} und die Absorptionslinien Ka bzw. $L_{III}a$ betrifft, mit dem Komparator ausgemessen. Die Breite der Linie Ka bzw. $L_{III}a$ entsprach ziemlich genau der Spaltbreite (0,1 mm) und es wurde auf die Mitte der Linie eingestellt. Die Ausmessung der Kante hat etwas mehr Schwierigkeit. Auch wenn man annimmt, daß der ganze Sprung in der Absorption bei einer bestimmten Frequenz stattfindet, würde wegen der endlichen Spaltbreite die Schwärzungsänderung auf ein Gebiet von gleicher Breite wie die des Spaltes verteilt sein (die Entfernung ab der Fig. 6). Visuell stellt man auf die plötzliche Änderung des Schwärzungsgradienten (b in Fig. 6) ein; es ist also nötig, das Meßresultat um die halbe Spaltbreite zu korrigieren. Diese Korrektion wurde überall vorgenommen. Der Fehler beim Ausmessen der Platten wird wahrscheinlich 0,02 mm in der Regel nicht übersteigen. Dies entspricht einem Fehler von etwa 0,4 X-Einheiten in der Wellenlänge. Zu diesen Fehlern addiert sich noch der Fehler in der Referenzlinie, der speziell bei Ti und J nicht zu vernachlässigen ist. Da oft von derselben Substanz mehrere Platten aufgenommen und ausgemessen wurden, konnte die Genauigkeit mehrfach nachgeprüft werden. Die dunklen Linien wurden fast immer mit aufgelegter Millimeterskale ausgemessen. Sie sind oft ziemlich breit und immer diffus begrenzt. Die Meßfehler sind hier beträchtlich größer (bis etwa 3 X-Einheiten).

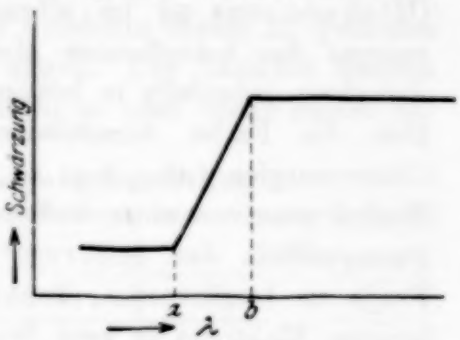


Fig. 6.

In einigen Fällen wurde auch die L_{II}-Kante aufgenommen. Diese Kante ist schon viel schwächer als die L_{III}-Kante. Vorläufig bekam man den Eindruck, daß die entsprechende anomale Absorptionslinie hier nicht existiert. Die L_I-Kante ist sehr schwach und unscharf; es ist wohl hoffnungslos, zu versuchen, bei dieser Kante eine Feinstruktur nachzuweisen.

---

[1]) M. Siegbahn und V. Dolejsek, ZS. f. Phys. **10**, 159, 1922.

§ 6. Über die Ursachen, welche den Atomen gerade diesen oder jenen Molekül- oder Kristallverband vorschreiben und über die Kräfte, die im Molekül oder Kristall wirksam sind, ist noch sehr wenig bekannt. Es ist deshalb eine schwierige Aufgabe, etwas mehr über den Einfluß, den die anderen Atome des Moleküls oder Kristalls auf die Bindungsenergie der inneren Elektronen eines bestimmten Atoms ausüben, auszusagen. Das eine kann man aber wohl sagen, daß dieser Einfluß hauptsächlich ein sekundärer Effekt sein muß und bedingt wird durch die Änderungen, welche in der äußeren Elektronenhülle des Atoms bei seiner Aufnahme in den Molekül- oder Kristallverband stattfinden. Wir werden nun für die weitere Diskussion von der Annahme ausgehen, daß im Molekül- oder Kristallverband die äußere Elektronenhülle aufgelockert ist. Zugunsten dieser Annahme läßt sich erstens anführen, daß die in der Theorie der Glühelektronenemission auftretende Loslösungsarbeit der Elektronen eines Metalls (Richardsons φ) im allgemeinen kleiner ist als die Ionisationsenergie des betreffenden Metalldampfes. Zweitens scheint dieselbe Annahme jedenfalls in bestimmten Fällen auch durch Betrachtungen über die Farbe verschiedener Verbindungen, Gitterabstände und Gitterenergien nahegelegt zu sein[1]). Es ist nun die Frage, welchen Einfluß man von einer Auflockerung der äußeren Hülle auf die Loslösungsarbeit der inneren Elektronen erwarten muß. Um diese Frage zu beantworten, denken wir uns, daß die Abtrennung eines inneren Elektrons in zwei Stufen vor sich geht. In der ersten Stufe wird das Elektron bis dorthin übergeführt, wo im normalen Atom sich die äußere Elektronenhülle befindet (wir denken uns z. B. ein wenig schematisch die Ladung dieser äußeren Hülle kontinuierlich auf einer Kugelschale verteilt). Dieser Teil der Arbeit wird von einer Auflockerung der äußeren Hülle nicht beeinflußt. In der zweiten Stufe erfolgt die Überführung bis ins Unendliche, und die damit verknüpfte Arbeit ist um so größer, je mehr die Elektronenhülle aufgelockert ist.

Zu der hier besprochenen gegenseitigen Beeinflussung der Atome im Molekül oder Kristall tritt noch eine weitere Komplikation, wenn wir es mit polaren Verbindungen zu tun haben. Jedenfalls muß man in solchen extremen Fällen wie bei den Alkalihalogenen annehmen, daß die Atome als Ionen im Gitter sitzen. Was das positive Ion betrifft, so kann man die vollständige Ionisierung erst recht als eine Auflockerung der äußeren Elektronenhülle auffassen. Etwas anders steht

[1]) Vgl. den zusammenfassenden Bericht: K. Fajans, Struktur und Deformation der Elektronenhülle. Die Naturwissenschaften **11**, 165, 1923.

es mit dem negativen Ion. Hier wird eine eventuelle Auflockerung der Elektronenhülle jedenfalls wieder teilweise dadurch kompensiert, daß diese Hülle jetzt einen Ladungsüberschuß bekommt. Es ist in diesem Falle also schwierig zu sagen, welchen Einfluß man auf die Loslösungsarbeit der inneren Elektronen erwarten sollte.

§ 7. Bevor wir zu einer näheren Besprechung der in § 4 gegebenen Resultate übergehen, möchten wir erst an Hand der obenstehenden Überlegungen die von Lindh[1]) erhaltenen Resultate über die K-Kanten von Phosphor, Schwefel und Chlor betrachten. Die nähere Diskussion der Lindhschen Resultate wird dadurch etwas erschwert, daß wir nicht wissen, inwieweit die von Lindh gegebene Deutung der photographischen Aufnahmen von der unserigen abweicht. Die Existenz der anomalen Absorptionslinie Ka wird von Lindh nirgends erwähnt. Ob dies bedeutet, daß sie in den von Lindh studierten Fällen auch wirklich nicht existiert, oder daß sie dort, wo sie auftritt, von Lindh als die weicheste Kante K_1 gedeutet wurde, ist nicht mit Bestimmtheit zu sagen. Die härteren Kanten bei den niederwertigen Schwefelverbindungen sind nicht immer zu-

Tabelle 4. Von Lindh erhaltene Resultate.

Substanz	Wellenlänge		ν/R	
	K_1	K_2	K_1	K_2
Phosphor.				
P (weiß)	5774,9	—	157,80	—
P (rot)	5767,4	—	158,00	—
P (schwarz)	5769,8	—	157,94	—
P_2O_5	5751,5	—	158,44	—
Schwefel.				
Monokliner S	5009,0	4994,6	181,93	182,45
Rhombischer S	5008,6	4993,8	181,95	182,48
SO_2	5004,5	4996,4	182,09	182,39
SO_3-Radikal	4996,0	4988,1	182,40	182,69
SO_4-Radikal	4987,9	—	182,70	—
Vierwertig organisch	5001,9	—	182,19	—
Sechswertig organisch	4993,9	—	182,49	—
Chlor.				
Cl_2	4393,8	4381,6	207,40	207,98
HCl	4385,3	—	207,80	—
Chloride	4382,9	4360,0	207,92	209,00
ClO_3-Radikal	4376,9	4357,4	208,20	209,14
ClO_4-Radikal	4369,8	4347,8	208,54	209,60

[1]) A. Lindh, Dissertation Lund, 1923. Siehe auch Siegbahns Buch S. 137—143.

verlässig, da es, wie Lindh hervorhebt, nicht immer sicher war, daß diese nicht teilweise oxydiert auftraten. Die von Lindh mit K_1 und K_2 benannten Erscheinungen sind Abnahmen der Schwärzung in der Richtung kleinerer Wellenlängen.

Man kann nun aus den Lindhschen Messungen mit ziemlich großer Sicherheit schließen, daß je höher die Oxydationsstufe des betreffenden Elementes, um so härter die K-Kante ist. Dies würde also infolge der obenstehenden Betrachtungen bedeuten: je höher die Oxydationsstufe des Elementes, um so mehr ist die äußere Elektronenhülle aufgelockert. Es sei darauf hingewiesen, daß die Lage der Absorptionskante durchaus keine eindeutige Funktion der Wertigkeit des betreffenden Elementes ist. Im SO_4-Radikal ist die Lage der Absorptionskante innerhalb der Fehlergrenze unabhängig von der Art des positiven Metallions. Dies ist in Übereinstimmung damit, daß — wie wir aus der elektrolytischen Dissoziation wissen — das SO_4-Radikal ein Gebilde für sich ist. Sobald wir aber zwei Sauerstoffatome durch CH_2-Gruppen ersetzen, verschiebt sich die Lage der Absorptionskante nach längeren Wellen (Sulfondiessigsäure). Ähnliches gilt für das SO_3-Radikal und organische Verbindungen wie Diphenylsulfoxyd. Nach der klassischen Valenzlehre soll der Schwefel im SO_3-Radikal vierwertig sein. Die Kante des vierwertigen Schwefels im SO_2-Gas hat aber eine andere Lage als im SO_3-Radikal.

Interessant ist auch, daß bei den Sulfiden[1]), wo der Schwefel — im Gegensatz zu den Sulfiten und Sulfaten — allein steht gegenüber dem Metallion, die Lage der Absorptionskante stark von der Art des positiven Ions beeinflußt wird. An dem einwertig negativen Chlor ist dieser Einfluß bei der erreichten Genauigkeit nicht merkbar. Der individuelle Einfluß des Metallions scheint also auf das Chlorion kleiner zu sein als auf das Schwefelion. Einer neuen Erscheinung begegnen wir in den Untersuchungen des Phosphors. Durch Lindhs Arbeit ist jetzt außer Zweifel gestellt, daß auch die verschiedenen Modifikationen des reinen Elementes sich im Absorptionsspektrum ausdrücken. Wir möchten noch auf folgenden Umstand hinweisen: Die Kante des roten Phosphors ist härter als die des weißen Phosphors (die Differenz entspricht etwa 2,5 Volt). Nun ist die Dichte des roten Phosphors (2,20) bedeutend größer als die Dichte des weißen Phosphors (1,83); die mittlere Entfernung der Atome im ersten Falle ist also viel kleiner und die gegenseitige Beeinflussung der Atome deshalb größer. Für den rhombischen und den monoklinen

[1]) Bei diesen Schwefelverbindungen liegt nach Lindhs Angaben die K_1-Kante zwischen 5005,3 X.-E. (Zn S) und 5011,7 X.-E. (Cr_2S_3).

Schwefel liegt die Wellenlängendifferenz der Kanten noch eben innerhalb der Fehlergrenzen. Der Dichteunterschied der beiden Schwefelmodifikationen ist auch viel geringer. (Der rhombische Schwefel hat die größte Dichte.)

§ 8. Wenn wir jetzt zu einer Besprechung der Tabellen 1, 2 und 3 übergehen, so sehen wir, daß auch hier die Härte der Kante mit der Oxydationsstufe (oder Wertigkeit) des betreffenden Elementes zunimmt. Daß auch hier kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Wertigkeit und Lage der Kante existiert, sehen wir bei den dreiwertigen Chromverbindungen $CrCl_3$, Cr_2O_3 und $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$. Das merkwürdige bei den hier untersuchten Elementen ist das Auftreten der anomalen weißen Linie Ka bzw. $L_{III}a$. Die Versuche haben eindeutig bewiesen, daß diese Linie nur in den höherwertigen Verbindungen auftritt. Wir möchten unsere Ergebnisse in folgender Weise deuten: Die von uns als Absorptionskante K (bzw. L_{III}) bezeichnete Frequenz entspricht der Entfernung eines K- (bzw. L-) Elektrons bis ins Unendliche oder jedenfalls einer in diesen Absorptionsversuchen davon nicht zu trennenden Arbeitsleistung. Die anomale Linie Ka (bzw. $L_{III}a$) entspricht einem Übergange eines K- (bzw. L-) Elektrons in eine Bahn, die noch innerhalb des Atoms oder Atomkomplexes (z. B. CrO_4 usw.) verläuft. Die Frequenzen größer als die der Linie Ka (bzw. $L_{III}a$) und kleiner als die Kante K bzw. L_{III} können unter Beteiligung eines K- (bzw. L-) Elektrons gar nicht absorbiert werden, da es keine Übergänge gibt, die solchen Energien entsprechen würden. Die Frequenzen größer als die der K-Kante bzw. L_{III}-Kante können immer unter Beteiligung eines K- bzw. L-Elektrons absorbiert werden; die Wahrscheinlichkeit, daß diese Absorption auch wirklich stattfindet, nimmt nicht immer mit wachsender Frequenz ab, sondern es zeigen sich in dieser Wahrscheinlichkeit jedenfalls in der unmittelbaren Nähe der Kante noch eigentümliche Maxima und Minima. Zugunsten dieser Auffassung sprechen erstens die Schwärzungsverhältnisse auf den photographischen Platten, welche bei verschiedenen Schichtdicken erhalten wurden (vgl. § 4). Zweitens die Verhältnisse bei den Elementen Sb, Te und J. Für diese Elemente ist sowohl die Kante L_{III} als die Linie $L_{III}a$ für zwei verschiedene Oxydationsstufen erhalten. Für die Linie $L_{III}a$ findet man zwei Werte, die einander innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Die Kante L_{III} hingegen ist härter für die höhere Oxydationsstufe. Dies ist gerade, was man erwarten möchte, da sich für die innerhalb des Atoms verlaufenden Bahnen (entsprechend der Linie $L_{III}a$) die größere Deformation der äußeren Elektronenhülle im Falle der höheren Oxydationsstufe weniger

bemerkbar macht als für die gesamte Entfernung des L-Elektrons (entsprechend der Kante L_{III}). Drittens wird unsere Auffassung gestützt durch die relativen Lagen der beim selben Element gemessenen Kanten im Falle verschiedener Wertigkeit. So liegt bei den Elementen Ti, V, Cr und Mn die K-Kante der niedrigsten Oxydationsstufe zwischen der K-Kante und der Linie Ka der höheren Oxydationsstufe. Würde man im letzten Falle die Linie Ka als die Hauptkante deuten, wie es Fricke[1]) getan hat, so würde dies heißen, daß die Kante weicher wird, wenn man zu höherer Oxydation übergeht, was jedenfalls im Widerspruch mit Lindhs Ergebnissen sein würde. Beim metallischen Tellur hat die Kante etwa dieselben Wellenlängen wie die anomale Linie bei H_2TO_3. Die Kante des festen Jods war zu schwach, um sichere Schlüsse zu ziehen; im Falle des KJ scheint aber die Jodkante weicher zu sein als die anomale Absorptionslinie der Jodsäure. Vielleicht hängt dies mit der negativen Ionisation des Jodatoms im KJ-Gitter zusammen.

Man wird sich vielleicht wundern, daß die Absorptionslinie (Ka oder $L_{III}a$) nicht eine noch allgemeinere Erscheinung ist, als sich aus unseren Versuchen schließen läßt. Hiergegen ist zu bemerken, daß, um eine solche Linie von der Kante zu trennen, ihre Wellenlänge mehr als zwei X-Einheiten größer sein muß als die der Kante. Dies entspricht in unseren Versuchen schon Beträgen von 0,2 bis 0,5 Rydbergfrequenzen, so daß es gar nicht unerklärlich sein würde, daß die Linie nur in extremen Fällen zutage tritt. Es würde indessen von Interesse sein, zu versuchen, ob man nicht bei Benutzung schmälerer Spalte diese Absorptionslinie in mehr Fällen erhalten könnte. Merkwürdig ist immerhin, daß die Absorptionslinie einen so schmalen Frequenzbereich darstellt.

Schwierig quantitativ zu deuten sind die noch häufig auftretenden Maxima und Minima an der kurzwelligen Seite der Hauptkante. Wie schon in § 4 bemerkt wurde, sprechen die experimentellen Ergebnisse dafür, anzunehmen, daß die Absorption in diesen Gebieten überall größer ist als jenseits der Kante. Wir müssen deshalb, wie oben angeführt wurde, schließen, daß auch in den Absorptionsminimis das K- (bzw. L-) Elektron immer noch an der Absorption beteiligt ist. Wenn nun die Absorption einer größeren Frequenz als die der Hauptkante immer dadurch zustande käme, daß der Überschuß an Energie dem herausgehobenen Elektron als kinetische Energie mitgegeben würde, so wäre schwer einzusehen, wie die Maxima und Minima verursacht

[1]) H. Fricke, l. c.

werden könnten. Wenn die gegebene Deutung der Kantenstruktur richtig ist, so ist man also gezwungen, anzunehmen, daß in der Nähe der Kante außer dem sogenannten Photoeffekt, dessen Existenz man natürlich nicht leugnen kann, für das Atom noch eine andere Möglichkeit besteht, ein größeres Energiequant als das, welches gerade der Entfernung eines inneren Elektrons bis ins Unendliche entspricht, aufzunehmen. Man könnte sich z. B. denken, daß der Energieüberschuß dazu gebraucht wird, zu gleicher Zeit ein Elektron der äußeren Hülle zu entfernen, oder daß das Atom bzw. der Atomkomplex nach der Absorption noch in irgend einem besonderen „gespannten" Zustand verharrt. Bei einer Auffassung solcher Art würde das Auftreten der Absorptionsminima (die dunklen Linien der Tabelle 3) nicht mehr von vornherein als im Widerspruch mit unserer Deutung der übrigen Kantenstruktur erscheinen.

§ 9. Was nun die andere Frage betrifft, die uns hier speziell interessiert, nämlich inwieweit die Lage des Hauptsprunges in der Absorption sich dadurch verschiebt, daß man das betreffende Element nicht etwa als einatomiges Gas, sondern in irgend einem Kristall- oder Molekülverband benutzt, kann man folgendes sagen: Die Werte in den Tabellen 1 und 2 für die Hauptkanten desselben Elementes, in seinen verschiedenen Zuständen, weichen im allgemeinen um weniger als eine Rydbergfrequenz voneinander ab. Die best vergleichbaren Werte wird man wahrscheinlich noch bekommen, wenn man für die Berechnung der Röntgenniveaus womöglich diejenigen Werte der Kante benutzt, die erhalten wurden, wenn als absorbierende Schicht das reine Element gebraucht wurde, z. B. Phosphor (hier der weiße Phosphor), Schwefel, Chlor, Titan, Tellur und, wo dies nicht möglich ist, die niedrigsten Wertigkeitsstufen, z. B. für Mn das Mangansulfat. In den meisten Fällen wird dadurch der Fehler in den Niveauwerten einige Zehntel Rydbergfrequenz wohl nicht übersteigen.

§ 10. Es bleibt uns jetzt noch übrig, etwas über den Zusammenhang zu sagen, den man zwischen der anomalen Absorptionslinie (Ka) und den anomalen Linien in der Emission vermutet hat, die in einigen Fällen an der langwelligen Seite einer Diagrammlinie beobachtet werden [1]). Aus den experimentellen Ergebnissen ist man wohl gezwungen, zu schließen, daß das Auftreten der anomalen Emissionslinien verknüpft ist mit einer Vervollständigung einer inneren Elektronengruppe im Atom, so wie sie nach Bohr an bestimmten Stellen im periodischen System vor sich geht. Unsere Ergebnisse sprechen

[1]) G. Wentzel, Ann. d. Phys. **66**, 437, 1921; D. Coster, Phil. Mag. **44**, 545, 1922.

aber dafür, eine andere Erklärung für das Entstehen der anomalen Absorptionslinien anzunehmen. Auch Versuche, die Verf. noch während seines Aufenthaltes in Kopenhagen gemeinsam mit Herrn Nishina angestellt hat, haben keinen Zusammenhang zwischen anomalen Absorptionslinien und anomalen Emissionslinien zeigen können. Es sei mir gestattet, hier noch etwas über diese Versuche mitzuteilen. Die Erklärung, welche früher im Anschluß an Bohrs Auffassungen gegeben wurde [1]), war folgende: Bei den Elementen, in denen die Ausbildung einer inneren Elektronengruppe vor sich geht, besteht die Möglichkeit einer Überführung eines inneren Elektrons in die unvollständige Gruppe. Die dazu benötigte Energie ist kleiner als die, welche der Entfernung ins Unendliche entspricht (Hauptkante). Ist das Elektron in die unvollständige Schale übergeführt, so kann es unter Umständen wieder in die ursprüngliche Schale zurückfallen. Nun gibt es für die seltenen Erden sehr intensive anomale Emissionslinien [2]), die an der langwelligen Seite der Diagrammlinien $L\beta_2$ und $L\gamma_1$ liegen. Die Versuche wurden nun so vorgenommen: Es wurde z. B. auf die Antikathode Gd gebracht und eine Gd-Schicht in den Strahlengang gestellt. Die charakteristische Gd-Strahlung wurde also wieder teilweise in Gd absorbiert. Es war dabei, auch bei ziemlich dicken Schichten, kein merklicher Unterschied zwischen der Absorption der anomalen Linien und der anderen in der Nähe liegenden Emissionslinien zu konstatieren. Man kann also schließen, daß es keine Absorptionslinie gibt, die als eine Umkehrung der anomalen Emissionslinie aufzufassen wäre.

Haarlem, Natuurkundig Laboratorium Teylers Stichting, März 1924.

---

[1]) D. Coster, Phil. Mag. **44**, 545, 1922.
[2]) D. Coster, l. c.

Polarisierte Fluoreszenz in Farbstofflösungen.

Von **Fritz Weigert** und **Gerhard Käppler** in Leipzig.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1924.)

Das Fluoreszenzlicht wässeriger Fluoresceinlösungen ist bei Erregung mit linear polarisiertem Licht für kleine Konzentrationen des Farbstoffes nicht merklich polarisiert, nimmt aber in konzentrierten Lösungen beträchtliche Polarisationsgrade an. Bei Glycerinlösungen liegen die Verhältnisse umgekehrt: In verdünnter Farbstofflösung beträgt der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes etwa 30 Proz., während in konzentrierter Lösung praktisch keine Polarisation zu beobachten ist. Die Zähigkeit des fluoreszierenden Mediums hat nur einen sekundären Einfluß auf die Stärke der Polarisation.

§ 1. Vor wenigen Jahren wurde von dem einen von uns[1]) die Beobachtung gemacht, daß eine Anzahl fluoreszierender Stoffe aus verschiedenartigen chemischen Gruppen mehr oder weniger stark polarisiertes Fluoreszenzlicht aussenden, wenn das erregende Licht selbst linear polarisiert ist. Die Erscheinung wurde nur kurz beschrieben, und es wurde eine ausführliche Publikation über die Versuchsanordnung und die Messungen in Aussicht gestellt. In der Zwischenzeit haben sich eine Reihe von Forschern[2]) mit dieser Frage beschäftigt, mit dem allgemeinen Resultat, daß auch sie das polarisierte Fluoreszenzlicht beobachten konnten. Die genauere Beschreibung der in der ersten Mitteilung angeführten Versuche erscheint daher nicht mehr erforderlich, da die Richtigkeit der unerwarteten Effekte, welche den bisherigen sehr häufigen Erfahrungen direkt entgegengesetzt waren, wohl nicht mehr angezweifelt werden wird[3]).

Die früheren Versuche hatten ergeben, daß alle untersuchten fluoreszierenden Stoffe einen merklichen Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes zeigten, der allerdings bei einigen Substanzen, wie Fluorescein in Wasser und Uranglas, sehr gering war und fast in die Fehlergrenze der Beobachtungsmethode (Savartsche Platte und Analysatornicol) fiel. Andererseits konnte aber gezeigt werden, daß auch diese hell, aber nur schwach polarisiert fluoreszierenden Stoffe einen größeren,

---

[1]) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. (4) **1**, 100, 1920.

[2]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, Phys. ZS. **23**, 173, 1922; ZS. f. Phys. **16**, 185, 1923; G. C. Schmidt, Phys. ZS. **23**, 234, 1922; A. Carrelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **17**, 287; **18**, 317, 1923.

[3]) Die entgegengesetzte, von J. Plotnikow ausgesprochene Ansicht (Grundriß der Photochemie, Berlin und Leipzig 1923, S. 92) beruht offenbar auf der ersten, oben zitierten Arbeit von Wawilow und Lewschin, die inzwischen durch F. Weigert (Phys. ZS. **23**, 232, 1922) widerlegt und dann von den Autoren selbst in der zweiten Arbeit widerrufen wurde.

sicher über der Fehlergrenze liegenden Polarisationsgrad zeigten, wenn z. B. der wässerigen Lösung Gelatine zugesetzt wurde, oder wenn die Erscheinung in festen, gefärbten Gelatineschichten untersucht wurde.

In homologen Farbstoffgruppen, wie Fluorescein, Tetrabromfluorescein (Eosin) und Tetrajodfluorescein (Erythrosin), nahm der Polarisationsgrad mit zunehmender Masse des Farbstoffmoleküls zu. Bei Temperaturerhöhung der Lösungen nahm er ab. Sowohl der Zusatz von Gelatine, der Übergang in den festen Zustand, die Erhöhung des Molekulargewichtes und tiefe Temperaturen verringern die Beweglichkeit des Systems, und da analoge Faktoren auch bekanntlich den Übergang von Fluoreszenz in Phosphoreszenz, also eine merkliche Nachwirkung, begünstigen, wurde auf eine Parallelität zwischen Polarisierbarkeit und Nachwirkung des emittierten Lichtes geschlossen. Da demnach auch die zuerst erwähnten schwach polarisierbaren Fluoreszenzen sich nur graduell von den stark polarisierbaren unterscheiden, wurde wohl mit einer gewissen Berechtigung geschlossen, daß die Emission von polarisiertem Fluoreszenzlicht bei Erregung mit polarisiertem Licht die allgemeine Regel darstellt, und daß das vollkommen unpolarisierte Fluoreszenzlicht nur ein seltener Ausnahmefall ist.

§ 2. Die Untersuchungsmöglichkeit der Erscheinung ist nun durch die Angabe von G. C. Schmidt[1]) erweitert worden, daß ein Zusatz von Glycerin zu schwach polarisiert fluoreszierenden wässerigen Lösungen, den Polarisationsgrad noch viel mehr steigert als der Gelatinezusatz. In reinem Glycerin zeigten fast alle Stoffe den theoretisch zu erwartenden maximalen Polarisationsgrad von etwa 33 Proz.

Eine Lösung von Fluorescein in Glycerin stellt übrigens das beste System dar, um die Erscheinung in einem größeren Auditorium zu demonstrieren. Hierzu verwendet man zweckmäßig einen recht großen Trog, der mit einer so verdünnten Fluoresceinlösung in reinem Glycerin gefüllt ist, daß beim seitlichen Einfall eines parallelen Strahlenbündels der ganze Strahlenweg in der Lösung hell fluoresziert. Den Strahl teilt man nun der Länge nach in eine senkrecht und horizontal polarisierte Hälfte, was am einfachsten durch irgend ein doppelbrechendes Prisma vor dem Objektiv des Projektionsapparates geschieht, oder indem man auf der Eintrittsfläche des linear polarisierten Strahles dicht nebeneinander zwei große $^1/_2\lambda$-Glimmerplatten für Blau befestigt, in denen eine der

[1]) l. c.

Hauptschwingungsrichtungen senkrecht und diagonal steht. Das seitlich austretende Fluoreszenzlicht ist dann für den senkrecht schwingenden elektrischen Vektor der erregenden Strahlung sehr hell, und für den horizontal, also in der Blickrichtung des Auditoriums schwingenden Vektor deutlich dunkler. Durch Drehen einer anderen $^1/_2$-λ-Platte in dem erregenden Strahl kann man die helle und dunkle Hälfte sehr eindrucksvoll ihre Stelle wechseln lassen. Durch weiteres Einschalten eines ähnlichen Troges mit verdünnter wässeriger Fluoresceinlösung kann man die unmerkliche Polarisation in dieser gleichzeitig demonstrieren.

Eine weitere sehr wichtige Feststellung, welche im Sinne der früheren Vermutung lag, daß Übergang der Fluoreszenz in Phosphoreszenz und Polarisierbarkeit des Fluoreszenzlichtes parallele Erscheinungen sind, wurde von Carrelli und Pringsheim[1]) gemacht, indem sie zeigten, daß feste Schichten der fluoreszierenden Farbstoffe auch ein polarisiertes Phosphoreszenzlicht aussenden. Der Polarisationsgrad des Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlichtes unter vergleichbaren Bedingungen war praktisch derselbe. Dagegen war die Phosphoreszenz der Lenardschen und Tiedeschen Phosphore nicht polarisiert und auch die von Kowalski aufgefundene „progressive" Phosphoreszenz, bei der ein Farbenumschlag des emittierten Lichtes beobachtet wird, war unpolarisiert.

§ 3. Die in den beiden vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Beobachtungen sind fast ausschließlich qualitativer Natur, wie dies bei einer neuen Erscheinung auf dem so komplizierten Gebiet der Lumineszenzerscheinungen in festen und flüssigen Systemen nicht anders zu erwarten ist. Sie bereiten jedoch den Boden für quantitative Untersuchungen vor. Daß aus solchen quantitativen Messungen des Polarisationsgrades sehr wahrscheinlich neue Erfahrungen für die Fluoreszenz selbst sich ergeben werden, liegt bei der bekannten Schwierigkeit quantitativer Untersuchungen dieser Lumineszenzerscheinungen auf der Hand. Als einziges sicheres quantitatives Ergebnis liegt bis jetzt nur die schon in der ersten Arbeit festgestellte Verringerung des Polarisationsgrades bei Erhöhung der Temperatur des Systems vor, die von Wawilow und Lewschin[2]) bestätigt werden konnte, und die von Carrelli und Pringsheim[1]) in gleichem Sinne bis zur Temperatur der flüssigen Luft untersucht wurde.

---

[1]) l. c.

[2]) ZS. f. Phys. **16**, 185, 1923.

Dagegen ist die Parallelität zwischen der Veränderung des Polarisationsgrades und der Beweglichkeit der Teilchen nicht so eindeutig, wie sie in der ersten Mitteilung vermutet wurde. Die Vergrößerung des Polarisationsgrades durch Zusatz von Gelatine und Glycerin ist allerdings sehr auffallend, aber schon Wawilow und Lewschin, welche gerade dem Einfluß der Zähigkeit des Lösungsmittels besonders große Aufmerksamkeit zuwandten, fanden für Erythrosin in Wasser eine ausgesprochene Abweichung von der für Amyl-, Isobutyl-, Äthyl-, Methylalkohol und Aceton gut stimmenden Regel, daß mit zunehmender Zähigkeit des Mediums der Polarisationsgrad steigt. Der Polarisationsgrad im Wasser ist viel größer, als die Zähigkeit erwarten läßt. Wawilow und Lewschin betrachten jedoch diese Ausnahme und besonders die Tatsache, daß in einem anderen sehr zähen Medium wie Kollodium der Polarisationsgrad ziemlich niedrig gefunden wurde, als ein Anzeichen, daß man verschiedene Arten von Zähigkeit, „echte" und „scheinbare" zu unterscheiden hat. Zu den „echt" zähen Systemen gehört Glycerin, Gelatine, Zuckersirup usw. und in diesen ist der Polarisationsgrad hoch, während Kollodium nur „scheinbar" zäh ist und keinen anderen Polarisationsgrad ergibt, als wenn die betreffenden Farbstoffe Erythrosin, Rose bengale u. a. in Äthylalkohol und Äther allein gelöst sind.

Diese Beobachtungen konnten von Carrelli und Pringsheim[1]) bestätigt werden und wurden von ihnen wohl mit Recht darauf zurückgeführt, daß beim flüssigen Kollodium der fluoreszierende Farbstoff wahrscheinlich nur im Alkohol-Äthergemisch gelöst ist, während die Nitrocelluloseflocken noch gar nicht angefärbt sind. Wenn die Lösung durch Verdunsten des Äthers „gelatiniert" oder zu einer vollkommen festen Schicht eintrocknet, geht der Farbstoff in die Nitrocellulose-Mizelle hinein, und erst dann wird ein merklich höherer Polarisationsgrad beobachtet.

Wir konnten auch die Beobachtung machen, daß die Lösungen in flüssigem Kollodium nur schwach polarisiert fluoreszieren, und es steht dies in Parallele zu älteren noch nicht publizierten Versuchen des einen von uns über die gerichteten Effekte des polarisierten Lichtes in Farbstoff-Kollodiumschichten. Wenn man nämlich eine flüssige Cyanin-Kollodiumlösung auf eine Glasplatte gießt und sie noch feucht polarisiertem Licht aussetzt, dann bleicht die belichtete

[1]) Carrelli und Pringsheim (l. c.) weisen auch auf die offenbare Ausnahme von der Regel hin, die in der unmerklich schwach polarisierten Fluoreszenz des Uran- und Didymglases vorliegt.

Stelle schnell aus, zeigt aber keinen Dichroismus, der erst bei Erregung der festen und trockenen Schicht auftritt. Im Gegensatz hierzu zeigen auch die feuchten Photochloridschichten in Gelatine Farbenanpassung und Photodichroismus, wie schon früher berichtet wurde. Auf die enge Zusammengehörigkeit der beiden Effekte des linear polarisierten Lichtes soll weiter unten zurückgekommen werden.

§ 4. In den folgenden Abschnitten soll gezeigt werden, daß der Einfluß der Zähigkeit des Mediums sicher nicht so einfach ist, wie dies früher angenommen wurde, und daß es noch verfrüht ist, auf Beobachtungen in dem neuen Gebiet der polarisierten Fluoreszenz Unterscheidungen aufzubauen, wie sie Wawilow und Lewschin mit der echten und scheinbaren Zähigkeit versucht haben. Ebenso scheinen die Grundlagen noch nicht auszureichen, um aus den quantitativen Messungen des Polarisationsgrades Rückschlüsse auf die chemische Natur der fluoreszierenden Farbstoffe zu ziehen, und die drei Gruppen, welche Wawilow und Lewschin nach dem Polarisationsgrad in ihrer Tabelle 1 aufgestellt haben, unterscheiden sich wohl kaum in charakteristischer Weise qualitativ.

Dagegen scheint ein gewisser Parallelismus zwischen Fluoreszenzhelligkeit und Polarisationsgrad vorhanden zu sein, wie er dem einen von uns schon bei den ersten Versuchen aufgefallen war, und auf den Wawilow und Lewschin ausdrücklich hingewiesen haben. Es ist nämlich eine ziemlich häufig zutreffende Regel, daß unter vergleichbaren Bedingungen sehr hell fluoreszierende Lösungen nur einen sehr geringen Polarisationsgrad zeigen, während er bei wenig hell fluoreszierenden, wie es z. B. das kaum merklich leuchtende Erythrosin ist, sehr hoch gefunden wird. Da aber eine Glycerinlösung von Fluorescein sehr hell fluoresziert und gleichzeitig den maximalen Polarisationsgrad zeigt, liegen die Ausnahmen von dieser Regel auf der Hand.

§ 5. Um den Einfluß der Versuchsbedingungen auf den Polarisationsgrad der fluoreszierenden Systeme kennenzulernen, schien in erster Linie eine Untersuchung des Einflusses der Konzentration des Farbstoffes Erfolg zu versprechen, weil die früheren Erfahrungen über die spezifischen und gerichteten Effekte in festen lichtempfindlichen Systemen gezeigt hatten, daß die Stärke derselben quantitativ und qualitativ stark durch die Konzentration des absorbierenden Bestandteiles des Systems beeinflußt wird.

Die Untersuchungen wurden bis jetzt nur mit Eosin- und Fluoresceinlösungen ausgeführt, da beide die wichtigsten Arten des polarisierten Fluoreszenzlichtes zu repräsentieren scheinen. Nach den

bisherigen Erfahrungen zeigt Eosin in wässeriger Lösung ein merklich, aber noch nicht maximal polarisiertes Fluoreszenzvermögen, bei dem Variationen nach oben und unten zu messen sind, während die Fluoreszenz von Fluorescein in Wasser kaum sicher nachzuweisende Polarisation zeigt. In Glycerin ist die Polarisation der Fluoreszenz bei beiden Farbstoffen maximal.

Die Untersuchungsmethode, welche im Prinzip mit der früheren übereinstimmt, war der jeweiligen Fluoreszenzhelligkeit angepaßt. Die Gegenfilter wurden immer so gewählt, daß sicher kein falsches Licht zur Beobachtung kam. Ihre Durchlässigkeit wurde so abgepaßt, daß trotz der Erfüllung dieser Bedingung das Fluoreszenzlicht möglichst hell erschien. Hierzu wurde für das Blaufilter im Erregungslicht gesättigte Kupfersulfatlösung in Schichtdicken bis 11 cm, dunkle Kobaltgläser, Lösungen und Gelatinefilter von Nachtblau und anderen blauen Farbstoffen in geeigneter Konzentration verwendet, und für das Lichtfilter, durch das die Fluoreszenz beobachtet wurde, Lösungen und Gelatinefilter von Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Eosin und Fluorescein, Filtergelb (Höchst) und Filterrot (Höchst) in verschiedenen Konzentrationen. Die genaue Angabe erscheint zwecklos.

Zur Erregung wurde eine große Kohlenbogenlampe mit horizontaler positiver Kohle, welche mit 15 Amp. brannte, mit Kondensor verwendet, der durch eine zweite Linse dicht hinter dem Polarisator in der fluoreszierenden Schicht abgebildet wurde. Der Fluoreszenzfleck wurde dann mit einer dritten Linse durch den um eine senkrechte Achse drehbaren Glasplattensatz in der Eintrittspupille des Beobachtungssystems abgebildet. Die Polarisation wurde mit einer Savartschen Platte und kleinem Analysator mit geraden Endflächen, die in einem kurzen Messingrohr montiert waren, beobachtet. Die Filter waren an geeigneten Stellen eingeschaltet. Der Glasplattensatz bestand aus fünf guten Spiegelglasplatten, deren Brechungsexponent mittels eines Meßmikroskops bestimmt wurde. Es zeigte sich jedoch, daß der auf die bekannte Weise:

$$p = \frac{1 - \cos^{4 \cdot 5}(\varphi - \chi)}{1 + \cos^{4 \cdot 5}(\varphi - \chi)}$$ [1])

zu berechnende Polarisationsgrad p des Satzes unter verschiedenen Winkeln, mit denen der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes kom-

[1]) φ = Einfallswinkel; χ = Brechungswinkel, der mit dem Brechungsexponenten n der Glasplatten ermittelt wurde; 5 ist die Anzahl der Platten im Satz.

pensiert wurde, deutlich größer war als der wahre. Die Ursache hierfür ist die häufige Reflexion des Lichtes an den zehn Grenzflächen, und der Glasplattensatz wurde deshalb für die verschiedenen Winkel empirisch geeicht. Hierzu wurde das aus einem Martens-schen Schwärzungsmesser für photographische Platten entnommene Beobachtungsrohr in horizontaler Stellung befestigt und durch den Glasplattensatz hindurch eine von hinten gleichmäßig beleuchtete Milchglasplatte beobachtet. Der Polarisationsgrad konnte dann in bekannter Weise am drehbaren Analysatornicol gemessen werden. In der Fig. 1 sind die Polarisationsgrade eingetragen, die den verschiedenen Winkeln des Satzes entsprechen, und die nach der obigen Formel berechnet (gestrichelte Kurve) und mit dem Polarimeter gemessen wurden (ausgezogene Kurve).

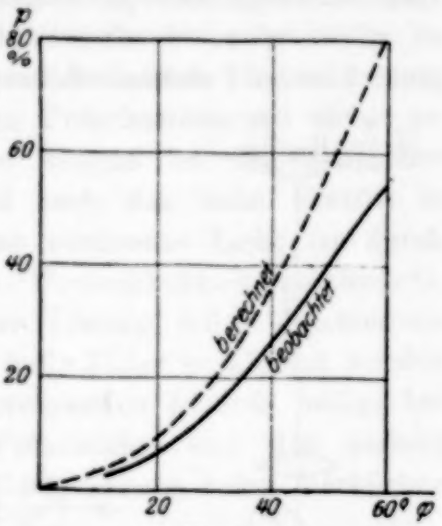


Fig. 1.

Als Polarisator für die erregende Strahlung wurde entweder ein großes Nicol oder ein Senarmontprisma von 20 mm Seite verwendet. Das letztere hat den Vorteil, daß es in größeren Ausmaßen etwas billiger herstellbar ist als ein Nicolsches Prisma. Es hat dagegen den Nachteil, daß es nur in einer Richtung durchstrahlt, vollkommene Polarisation des geradlinig hindurchtretenden Strahles bewirkt[1]), und daß man den anderen seitlich abgelenkten Strahl abblenden muß (Fig. 3). Wenn die Divergenz der beiden Strahlen, wie bei unserem Prisma, stark ist, ist ein solches Senarmontprisma für Versuche, bei denen das polarisierte Licht große Intensität haben muß, häufig einem Nicol vorzuziehen.

Eine Variation der Wellenlänge im erregenden Licht war außer durch Veränderung der Blaufilter zunächst nicht vorgesehen. Dagegen konnte die Beobachtung des Fluoreszenzlichtes mittels eines geradsichtigen kleinen Monochromators in verschiedenen Farben gemacht werden. Hierzu wurde ein sehr kompendiös ausgeführtes Instrument nach Bechstein, welches die Firma Schmidt & Haensch liefert, und dessen Strahlengang schematisch in der Fig. 2 angedeutet ist, verwendet. Die Konstruktion, welche auf Autokollimation beruht, ist ohne weiteres zu erkennen. Das Halbprisma wird um die

[1]) Vgl. die Beschreibung der Zusammensetzung des Senarmontprismas bei Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys., 10. Aufl. (1909), II, 3, S. 850.

angedeutete Achse gedreht, um die verschiedenen Farben einzustellen. Man kann den Fluoreszenzfleck direkt monochromatisch beobachten, und durch die Kombination von Savartscher Platte und Nicol vor dem Eintrittsspalt den Polarisationsgrad messen. Es wurden hierbei Anzeichen für geringe Unterschiede mit der Wellenlänge festgestellt, die jedoch mit der relativ unempfindlichen Methode noch nicht ganz einwandfrei sind. Ihre weitere Untersuchung wurde ebenso wie die schon andeutungsweise gefundene Veränderung des Polarisationsgrades mit der Wellenlänge des erregenden Lichtes auf später verschoben, wenn die in Angriff genommenen Arbeiten zur Verfeinerung der Untersuchungsmethoden abgeschlossen sein werden.

Die zu untersuchende fluoreszierende Lösung befand sich in einer kleinen Präzisions-Schraubküvette, welche jedoch nur mit senk-

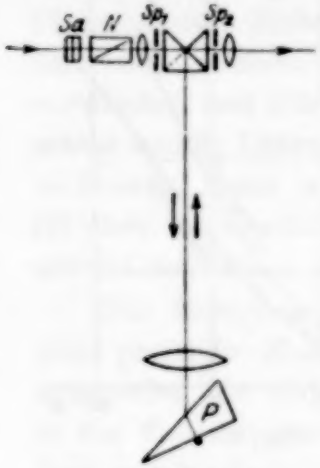


Fig. 2.

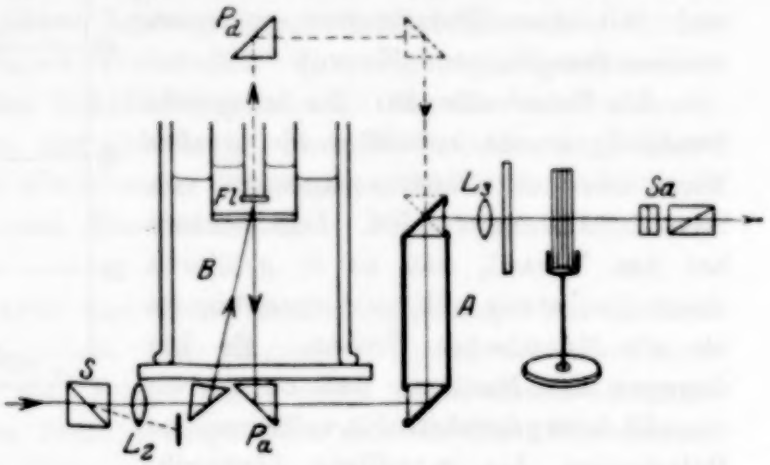


Fig. 3.

rechter Durchstrahlung verwendet werden konnte. Der Strahlengang mußte daher mittels Reflexionsprismen mehrfach geknickt werden. Es konnte jedoch durch Versuche festgestellt werden, daß dadurch keine Veränderung des Polarisationsgrades eintrat. Hierdurch war es gleichzeitig möglich, auf einfache Weise den Fluoreszenzfleck in Aufsicht und Durchsicht zu beobachten. Die Aufsichtsbeobachtung war erforderlich, um sehr konzentrierte Lösungen zu untersuchen. Da in diesen die Fluoreszenz bekanntlich sehr lichtschwach ist, mußte mit möglichst hellen (aber natürlich sicheren) Gegenfiltern gearbeitet werden, und vor allen Dingen alles falsche, zerstreute und direkt gespiegelte Licht vermieden werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß der erregende Strahl, ohne eine Grenzschicht mit Luft zu passieren, in die fluoreszierende Lösung eintrat.

Die Anordnung ist aus der schematischen Fig. 3 zu erkennen. Der erregende Strahl tritt durch das Senarmontprisma *S* nach Ab-

blendung des seitlich abgelenkten Strahles unter einem kleinen Einfallswinkel (etwa 10°) von unten in die fluoreszierende Lösung *Fl* ein, nachdem er eine 10 cm lange, möglichst optisch leere Schicht von Benzol *B* passiert hat. Die kleine Küvette steht auf einem Glasgestell im Benzol und die untere Eintrittsglasplatte ist gut gereinigt. Das Fluoreszenzlicht tritt normal nach oben und unten aus und wird durch die beiden Prismen P_d und P_a parallel mit der optischen Achse des Beobachtungsteiles gerichtet. In diesen ist noch der Prismenteil *A* eingeschaltet und die Linse L_3, durch die der Fluoreszenzfleck in der Savartschen Platte *Sa* abgebildet wird. Der Teil *A* ist um die optische Achse von L_3 drehbar und dient dazu, entweder die Durchsichts- oder die Aufsichtsbeobachtung zu ermöglichen. Die beiden Beobachtungsarten können daher schnell nacheinander ausgeführt werden, um den Polarisationsgrad sicher zu vergleichen. Direkt gespiegeltes Licht kommt bei der Aufsichtsbeobachtung nicht in den Apparat, und auch das beim Eintritt in das Benzolgefäß an der Luft-Glasgrenze zerstreute Licht ist durch den langen Weg von 20 cm bis zur Unmerklichkeit geschwächt. Störend ist dann nur noch das in der Lösung selbst entstandene Tyndalllicht, das jedoch durch ziemlich helle Filter vernichtet werden kann. Der etwas schiefe Einfall des erregenden Lichtes bringt bei seiner von vornherein vollständigen Polarisation und den kleinen Brechungsexponenten Benzol–Glas und Glas–Lösung keine merklichen Fehler in die Messung hinein.

§ 6. Der Einfluß der Eosinkonzentration *c* auf den Polarisationsgrad wurde so bestimmt, daß die Menge der Eosinmoleküle in der durchstrahlten Schichtdicke *d* immer die gleiche war, d. h. $c.d$ war konstant. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (*c*: Gramm Eosin in 100 ccm Lösung, *d* in cm):

Tabelle 1.

c	0,01	0,02	0,1	0,2	0,5	1,0 Proz.
d	2,0	1,0	0,2	0,1	0,04	$>$ 0,3 cm
Durchsicht . . .	5	5	5	6	9 Proz.	—
Aufsicht	6	5	5	6	9	12 Proz.

Es ist daraus zu ersehen, daß der Polarisationsgrad mit zunehmender Konzentration deutlich anwächst. Bei sehr hohen Konzentrationen ist die Fluoreszenzhelligkeit — teilweise auch durch die starke Absorption des Fluoreszenzlichtes selbst — sehr gering. Da außerdem dann für konstante cd die Schichtdicken so klein gewählt werden mußten, daß die Einstellung mit der Küvette nicht mehr

sicher war, gingen wir zur Aufsichtsbeobachtung über, bei der die Fluoreszenz bekanntlich viel deutlicher und anders gefärbt ist, als in der Durchsicht. Die Tabelle 1 zeigt, daß der Polarisationsgrad für konstante *cd* in der Durchsicht und Aufsicht der gleiche war, so daß bei der konzentriertesten Lösung unbedenklich nur in Aufsicht gemessen werden konnte.

Die Resultate stehen in gutem Einklang mit den von dem einen von uns schon in der ersten Mitteilung erwähnten, daß der Polarisationsgrad der Fluoreszenz von Eosin bei der Durchsicht und bei seitlicher Beobachtung gleich ist. Und die neuen Ergebnisse ergänzen dieses Resultat in der Weise, daß das von linear polarisiertem Licht erregte Fluoreszenzlicht in allen Richtungen senkrecht zum elektrischen Vektor denselben Polarisationsgrad[1]) hat. Die Aufsichtsbeobachtung hat jedoch den großen Vorzug vor der seitlichen, weil der ganze Fluoreszenzfleck gleichmäßig hell leuchtet.

§ 7. Die Erfahrungen beim Eosin ließen erwarten, daß auch beim Fluorescein eine Erhöhung des Polarisationsgrades mit wachsender Konzentration eintritt. Das Präparat wurde entweder selbst hergestellt oder rein von Grübler bezogen. Es wurde durch längeres Liegen auf poröser Unterlage über einem Gefäß mit konzentriertem Ammoniak in das Ammoniumsalz übergeführt, welches sich klar in Wasser löst. Verdünnte wässerige Lösungen von Fluorescein von weniger als 0,1 Proz. Fluoresceingehalt ließen mit der verwendeten Methode keine merkliche Polarisation erkennen. Dagegen wächst bei Aufsichtsbeobachtung der Fluoreszenz der Polarisationsgrad von einprozentigen Lösungen an deutlich über die Fehlergrenze und erreicht, wie aus der Tabelle 2 und der ausgezogenen Kurve der Fig. 4 hervorgeht, bis etwa 19 Proz. bei einer 3,3 proz. Lösung. Die Angabe des Meßfehlers erlaubt eine Schätzung der Reproduzierbarkeit der Messungen. Höhere Konzentrationen konnten wegen der praktisch vollständig verschwindenden Fluoreszenz nicht untersucht werden.

Tabelle 2.

V . .	30	35	40	50	60	70	80	90	100	200 ccm Lsg. auf 1 g Fl
c . .	3,33	2,85	2,5	2,0	1,66	1,43	1,25	1,11	1,0	0,5 Proz.
p . .	19	15	15	11	8	6	5	3	3	< 3 „
Fehler	± 5	± 2	± 2	± 2	± 1	± 1	± 1	± 1	± 1	

Dieses Resultat bestätigt die schon in der ersten Mitteilung ausgesprochene Vermutung, daß das Fluoreszenzlicht bei Erregung mit

[1]) Schiefer Austritt des Fluoreszenzlichtes aus dem Gefäß muß natürlich vermieden werden.

polarisiertem Licht immer polarisiert ist, und daß sich die Erscheinung unter verschiedenen Bedingungen praktisch nur graduell unterscheidet.

§ 8. Ein zunächst recht unerwartetes Resultat ergab sich aber bei Fluoresceinlösungen in Glycerin. Die Untersuchung einer 0,2proz. Lösung zeigte einen Polarisationsgrad von nur 13 Proz. Es wurde zunächst vermutet, daß die Lösung, welche mit einer älteren Glycerinprobe bereitet war, die möglicherweise Wasser angezogen hatte, aus diesem Grunde den kleinen Polarisationseffekt zeigte. Die Wiederholung mit frischem Glycerin ergab jedoch ein analoges Resultat und die weitere Untersuchung, daß der Polarisationsgrad von

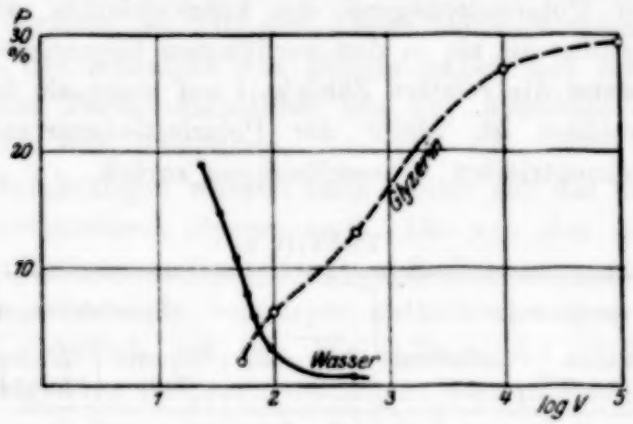


Fig. 4.

Fluoresceinlösungen in Glycerin mit zunehmender Konzentration des Farbstoffes abnahm. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 und in der gestrichelten Kurve der Fig. 4 zusammengestellt.

Tabelle 3.

V	50	100	500	10000	etwa 100000 ccm Lösung auf 1 g Fl
c	2,0	1,0	0,2	0,01	0,001 Proz.
p	2	6	13	27	29 „

Hiermit scheint die Unhaltbarkeit der Folgerungen, welche Wawilow und Lewschin auf die verschiedene Art der „Zähigkeit" aus ihren Beobachtungen des Polarisationsgrades zogen, erwiesen zu sein. Denn es würde sich daraus ergeben, daß eine 2proz. wässerige Fluoresceinlösung, die einen Polarisationsgrad von etwa 15 Proz. zeigt, ein „echt" zähes System ist, während eine 2proz. Glycerinlösung, in der praktisch überhaupt keine Polarisation zu sehen war, nur „scheinbar" zähe ist.

Zur weiteren Sicherstellung dieser Beziehungen wurde die relative Zähigkeit der verschiedenen Lösungen als das Verhältnis ihrer Durch-

laufzeiten zur Durchlaufzeit des Wassers durch ein Viskosimeter bestimmt. Wenn die Vergrößerung der Zähigkeit allein die Ursache für die Erhöhung des Polarisationsgrades wäre, dann müßte eine verdünnte wässerige Fluoresceinlösung, der so viel Glycerin zugesetzt war, daß ihre Viskosität mit der wässerigen konzentrierten übereinstimmt, annähernd denselben Polarisationsgrad der Fluoreszenz zeigen. In der Tabelle 4 sind für einige Fluoresceinlösungen in Wasser und verdünntem Glycerin die relativen Zähigkeiten und die Polarisationsgrade der Fluoreszenz eingetragen. Die beiden ersten Zeilen der Tabelle zeigen, daß in den vergleichbaren Systemen trotz gleicher Zähigkeit der Polarisationsgrad der konzentrierten wässerigen Lösungen viel größer ist als in den verdünnten Glycerinlösungen. Aber auch selbst wenn die relative Zähigkeit auf mehr als den dreifachen Wert angewachsen ist, bleibt der Polarisationszustand noch weit hinter den konzentrierten Wasserlösungen zurück.

Tabelle 4.

Wässerige Lösungen			Glycerinlösungen			
Fluorescein Proz.	Relative Zähigkeit	Polarisationsgrad	Fluorescein Proz.	Glycerin Proz.	Relative Zähigkeit	Polarisationsgrad
1,66	1,04	8 Proz.	0,2	1,7	1,03	$<$ 2 Proz.
3,33	1,10	19 „	0,2	4,4	1,09	$<$ 2 „
			0,2	17,4	1,65	3 „
			0,2	35	3,22	4 „

Die Untersuchung der Fluoreszenz in den konzentrierten Glycerinlösungen ergab auch interessante Resultate in bezug auf die Intensität des Fluoreszenzlichtes, die zunächst allerdings nur qualitativ geschätzt wurde. Jedenfalls ist die Fluoreszenzhelligkeit einer Glycerinlösung mit 2 Proz. Fluoresceingehalt sehr viel stärker als in der wässerigen Lösung. Wir haben also wieder eine geringe Polarisation in einem heller fluoreszierenden System! Die Untersuchung der hellen Erscheinung war besonders einfach, da mit einem sehr hellen Gelbfilter die geringe Polarisation sehr sicher festgestellt werden konnte. In der wässerigen Lösung mußte das falsche Licht, das stark polarisiert war, erst mit strengen Rotfiltern weggeschafft werden, so daß das übrigbleibende wahre Fluoreszenzlicht recht dunkel war. Die Frage, ob das gesamte falsche Licht als eigentliches Tyndalllicht anzusprechen ist, oder ob hier vielleicht eine wahre Resonanzstrahlung vorliegt, wird zurzeit untersucht.

§ 9. Die neue Beobachtung, daß der Polarisationsgrad der konzentrierten Glycerinlösungen verschwindend klein ist, während er in

verdünnten den maximalen Wert erreicht, steht nun in naher Beziehung zu den Erfahrungen über die anderen gerichteten Effekte der polarisierten Strahlung und die Farbenanpassungen der lichtempfindlichen Systeme[1]). Daß bei den Photochloridschichten in Gelatine und den Farbstoffschichten im Kollodium der Photodichroismus und die Farbenanpassung eng zusammengehören und unmittelbar mit dem primären Absorptionsakt in Verbindung stehen, ist durch die Untersuchungen des einen von uns sehr wahrscheinlich gemacht. In allen Fällen wurde jedoch gleichzeitig gefunden, daß die spezifischen Effekte der erregenden Strahlung immer ausgesprochener werden, je geringer die Menge des eigentlich absorbierenden Bestandteils in dem gemischten System ist. In den Photochloridschichten wachsen die Effekte mit der Abnahme des Silbers neben den farblosen Silbersalzen, in den Farbstoffschichten mit der Abnahme des Farbstoffgehaltes neben dem Kollodium.

Diese Erfahrungen wurden dann weiter auf das biologische Problem des Farbensehens übertragen[2]). Die von den stark gefärbten Stäbchen der Retina vermittelte Lichtempfindung ist unspezifisch farblos, während die sehr wenig Sehpurpur enthaltenden praktisch farblosen Zapfen die spezifisch mit der Wellenlänge des wirkenden Lichtes zusammenhängenden Farbenempfindungen vermitteln. Die Zusammensetzung dieser Systeme ist noch nicht bekannt, und vor allen Dingen weiß man noch nichts über die Natur des zweiten, nicht gefärbten Bestandteiles. Bei den Fluorescein-Glycerinlösungen haben wir nun einen vierten, ganz analogen Fall der spezifischen Wirkung der Strahlung: Die im Vergleich zu Glycerin viel Farbstoff enthaltenden konzentrierten Lösungen zeigen keine merkliche mit der Richtung der erregenden Strahlung in direkter Beziehung stehende Polarisation, die bei der Abnahme der Farbstoffmoleküle sehr große Beträge annehmen kann.

Der ganze Komplex von Erscheinungen, welche sich aus dem neuen Strahlungseffekt in den lichtempfindlichen Systemen ergaben, gehört unmittelbar zusammen, und die Anreihung der polarisierten Fluoreszenz bietet, wie es scheint, eine besonders bequeme und leicht variierbare Untersuchungsmöglichkeit derselben.

§ 10. Bei den drei erwähnten, schon bekannten Erscheinungen ist regelmäßig mit der Verstärkung der spezifischen Effekte eine Verschiebung des Absorptionsspektrums nach Rot zu beobachten. Es ist

[1]) F. Weigert, Über einen neuen Effekt der Strahlung. Zusammenfassung: Die Naturw. **9**, 583, 1921; ZS. f. phys. Chem. **101**, 414; **102**, 416, 1922.

[2]) F. Weigert, Pflügers Arch. **190**, 177, 1921; ZS. f. phys. Chem. **100**, 537, 1922.

nun zu untersuchen, ob eine ähnliche Rotverschiebung der Absorption auch beim Übergang einer fluoreszierenden Lösung vom wenig zum stark polarisierenden Zustand eintritt. Dies scheint nun in der Tat der Fall zu sein beim Zusatz von Gelatine zu wässerigen Eosinlösungen, beim Zusatz von Glycerin zu Fluorescein, bei der Erhöhung der Konzentration von wässerigen Eosin- und Fluoresceinlösungen und schließlich bei der Verringerung des Fluoresceingehaltes im Glycerin.

Die Wirkung eines Zusatzes geringer Gelatinemengen zu Eosinlösungen wurde qualitativ festgestellt, als der eine von uns die Extinktionsspektren von Farbstoffen und die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes untersuchte [1]). Sie ist sehr leicht mit der damals beschriebenen einfachen Photometerkonstruktion und jedem anderen Spektralphotometer festzustellen. Wenn man im Spektralgebiet des Absorptionsmaximums einer wässerigen Eosinlösung auf Gleichheit der Felder einstellt und der Lösung einen Tropfen Gelatinelösung zusetzt, wird die Konzentration nicht merklich geändert, trotzdem wird aber die Gleichheitseinstellung im Photometer gestört und man kann eine Verstärkung der Absorption auf der langwelligen Seite des Absorptionsmaximums feststellen. Die Veränderung der Absorption durch Gelatinezusatz ist außerdem eine bekannte Erfahrung beim Gießen von Gelatinelichtfiltern.

Eine sehr starke Veränderung des Absorptionsspektrums der wässerigen Lösung des Eosins und Fluoresceins mit wachsender Konzentration wurde von Söderborg [2]) beobachtet. Seine graphische Darstellung der Eosinabsorption [3]) zeigt, daß sich beim Übergang von einer 0,0003proz. zu einer 25proz. Lösung die Gestalt der Kurve vollkommen ändert, und zwar wird das Hauptmaximum bei ungefähr 515 $m\mu$ sehr viel niedriger, während gleichzeitig im langwelligen und kurzwelligen Gebiet eine Zunahme der Absorption eintritt. Es zeigt sich das allgemeine Bild einer verbreiterten Absorptionsbande, die nach der roten Seite etwas stärker ist. Söderborg schreibt dem Hauptmaximum, welches gleichzeitig mit der Fluoreszenzfähigkeit verschwindet, einen charakteristischen Einfluß auf die Fluoreszenzfähigkeit zu. Die in Abschnitt 7 beschriebenen neuen Beobachtungen zeigen nun, daß diese Veränderung gleichzeitig eine Verstärkung des Polarisationsgrades bedingt.

---

[1]) F. Weigert, Ber. d. D. Chem. Ges. **79**, 1496, 1916. Diese Gelatineeffekte sind noch nicht veröffentlicht.

[2]) B. Söderborg, Ann. d. Phys. **41**, 381, 1913.

[3]) Vgl. auch P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, S. 166. Berlin 1921.

Für Fluoresceinlösungen in Wasser gibt Söderborg an, daß sie dasselbe Verhalten zeigen, wie die Eosinlösungen. Es werden aber keine Beobachtungsdaten wiedergegeben, so daß wir noch einige orientierende Messungen über die Absorption des Fluoresceins in wässeriger Lösung ausführten.

§ 11. Die Messungen wurden im Spektralphotometer von König-Martens nach der Vertauschmethode ausgeführt, solange man noch mit Schichtdicken über 1 mm gut beobachten konnte. Für kleinere Schichtdicken, die bei konzentrierten Lösungen erforderlich waren, wurde die S. 106 erwähnte Schraubküvette verwendet. Da sie nicht horizontal benutzbar war, wurde ein primitives Gestell mit vier Reflexionsprismen konstruiert, das in eine der Rinnen der Beleuchtungseinrichtung zum Photometer eingesetzt wurde. Durch den viermal geknickten Strahlengang war der Lichtweg um 10 cm verlängert. Es mußte deshalb eine Korrektionslinse von — 100 cm Brennweite an der Beleuchtungsvorrichtung angebracht werden, um den Eintrittsspalt derselben wieder scharf auf dem Eintrittsspalt des Spektroskops abzubilden. In diesem Fall wurden die Messungen natürlich nicht mit der Vertauschmethode ausgeführt, sondern mit der tg^2-Formel berechnet.

Als Lichtquelle wurde eine Zink-Cadmium-Amalgamlampe von W. C. Heraeus benutzt. Es ist daher nicht möglich, das Absorptionsspektrum mit allen Feinheiten auszumessen, wie es eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum erlaubt. Dagegen scheint die Verwendung der monochromatischen Linien der Amalgamlampe bei der Untersuchung von Veränderungen eines Absorptionsspektrums mit einer so schmalen Bande, wie sie für Fluorescein charakteristisch ist, Vorteile vor einem kontinuierlichen Spektrum zu haben, das auch bei engen Spalten nur ein Gebiet stark veränderlicher Absorption zu messen erlaubt.

Bei den verdünnten Lösungen zeigte sich eine schlechte Reproduzierbarkeit, als deren wahrscheinliche Ursache die merkliche Hydrolyse des Fluoresceinammoniums ermittelt wurde. In der Tat wurde ein Einfluß des Ammoniakgehaltes auf die Extinktion der Fluoresceinlösungen festgestellt, der auf der langwelligen Seite des Maximums besonders deutlich war (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.

Extinktion von 0,002 Proz. Fluorescein in 1 cm Schichtdicke.

	Wasser	1,3 n NH_3	2,0 n NH_3
Hg 436 . . .	0,259	0,287	0,269
Cd 508 . . .	0,655	0,800	1,008

Es wurde deshalb das Ammoniumsalz immer in einer einfach normalen Ammoniaklösung gelöst. Da aber die Hydrolyse von der Konzentration abhängt, sind auch unter diesen Bedingungen die Verhältnisse nicht ganz vergleichbar, und die Absorptionsmessungen haben daher nur einen provisorischen Charakter. Auf den Polarisationszustand hat der Ammoniakgehalt der Lösung keinen merklichen Einfluß. Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, ist er bei demselben Gehalt an Fluorescein in rein wässeriger Lösung und in 11fach normalem Ammoniak praktisch derselbe.

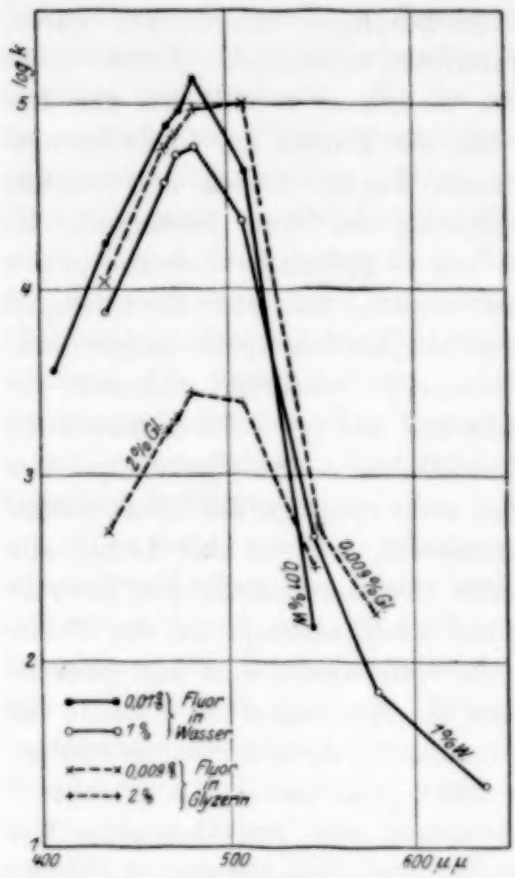


Fig. 5.

Tabelle 6.

Fluorescein	1,66 Proz.
Wasser	$p = 7$ „
2,6 n NH_3	$p = 7$ „
Etwa 11 n NH_3 . .	$p = 7$ „

Die Ergebnisse der Extinktionsmessungen sind in der Fig. 5 so zusammengestellt, daß auf der Ordinate die Logarithmen der dekadischen Extinktionskonstante aufgetragen sind, bezogen auf 1 cm Schichtdicke und auf die Konzentration von 1 g Fluorescein-Ammonium in 1 cm^3 der Lösung. Da bei der 1proz. Lösung in der Schraubküvette die sehr kleinen Schichtdicken nicht sicher ermittelt werden konnten, wurde die Kurve aus mehreren logarithmischen Stücken durch Parallelverschiebungen zusammengesetzt[1]). Die einzelnen Punkte sind durch gerade Stücke verbunden. Die vollständige Form der Absorptionskurve ist aber dadurch nicht gegeben, da nur Messungen für 408, 436, 468, 472, 481, 508, 546, 577/9 und 636/44 mμ ausgeführt wurden[2]). Beim Vergleich der 0,01proz. und der 1proz. Lösung in wässerigem 1 n Ammoniak erkennt man deutlich eine Verringerung der Absorption im Maximalgebiet und eine starke Zunahme für die langwelligen Farben.

[1]) Dies Verfahren ist bei der Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes zulässig.

[2]) Die Punkte für die verdünnte wässerige Lösung stimmen im allgemeinen mit der Kurve von Wawilow (Phil. Mag. **43**, 315, 1922) überein.

Die gleichzeitig in dem Diagramm eingetragene Glycerinkurve wurde mit einer 0,01 proz. Fluoresceinlösung in 85 Proz. Glycerin erhalten, welcher $^1/_{10}$ des Volumens einer 10 n NH_3-Lösung zugesetzt war. Die Konzentration ist daher nur 0,009 Proz. Der Polarisationszustand der Fluoreszenz betrug etwa 18 Proz. Die Absorption der Glycerinlösung ist im Maximalgebiet nicht viel kleiner als bei der wässerigen Lösung, auf der langwelligen Seite dagegen erheblich stärker. Die konzentrierte 2 proz. Glycerinlösung wurde bis jetzt nur ohne Ammoniakzusatz untersucht. Wie der Linienzug andeutet, unterscheidet sie sich sehr beträchtlich von den anderen Kurven. Hier ist eine eingehende weitere Untersuchung beabsichtigt, weil zunächst die chemischen Verhältnisse bei verschiedenem Ammoniakgehalt in den konzentrierten Glycerinlösungen aufzuklären sind. Wie aus der Tabelle 7 hervorgeht, hat auch in den Glycerinsystemen eine Veränderung des Ammoniakgehaltes keinen merklichen Einfluß auf die Stärke der Polarisation.

Tabelle 7.

10 ccm 0,01 proz. Fluorescein in Glycerin.

+ 1 ccm Wasser	+ 1 ccm 10 n NH_3
p = 19 Proz.	p = 18 Proz.

In der folgenden Tabelle 8 sind die Extinktionskonstanten und Polarisationsgrade für die verschiedenen untersuchten Lösungen im Gelbgrün (Hg 546) zusammengestellt, weil in dieser Farbe die auffallendsten Änderungen auftraten. Die Parallelität mit dem Polarisationsgrad ist ganz eindeutig in dem vermuteten Sinne vorhanden, daß eine Zunahme der spezifischen Wirkungen mit einer Vergrößerung der Absorption im langwelligen Spektralgebiet Hand in Hand geht.

Tabelle 8.

Extinktionskonstante ε für Hg 546 und Polarisationsgrad p.

Wasser			Glycerin		
c Fl.	ε	p	c Fl.	ε	p
0,01 Proz.	148	< 2 Proz.	0,01 Proz.	342	27 Proz.
0,1 „	147	< 2 „	—	—	—
0,5 „	357	< 2 „	—	—	—
1,0 „	480	3 „	—	—	—
2,0 „	592	11 „	2,0 Proz.	313	< 2 Proz.

§ 12. Die im vorstehenden beschriebene Untersuchung der Fluoreszenzpolarisation hat gezeigt, daß die Veränderung der Konzentration der Farbstoffe allein genügt, um den Polarisationsgrad der Lösungen

unter sonst gleichen Bedingungen zwischen Null und dem Maximalwert von etwa 30 Proz. variieren zu lassen.

Dieselben Veränderungen konnten bis dahin nur bei sehr viel stärkerer Variation des Systems, durch welche immer die Beweglichkeit der einzelnen Teilchen vergrößert oder verkleinert wurde, hervorgerufen werden.

Besonders die hier aufgefundene, zunächst vollkommen unerwartete Tatsache, daß konzentrierte Fluoresceinlösungen in Glycerin praktisch überhaupt keine Polarisation der Fluoreszenz mehr zeigen, deutet darauf hin, daß es sehr viel wirksamere Bedingungen für die Erhöhung des Polarisationsgrades gibt, als die Herabsetzung der Beweglichkeit des Mediums durch Temperaturerniedrigung, durch Zusatz zäher Stoffe oder durch den Übergang in den festen Zustand.

Die ausführliche theoretische Behandlung der mit der polarisierten Fluoreszenz zusammenhängenden Erscheinungen soll noch aufgeschoben werden, bis die in Gang befindlichen Versuche abgeschlossen sind. Diese bezwecken die weitere Aufklärung des hier zum erstenmal festgestellten Einflusses, den das Mischungsverhältnis der Bestandteile des Systems auf den Polarisationsgrad ausübt [1]).

Es kann aber wohl jetzt schon mit Sicherheit gesagt werden, daß für die polarisierte Fluoreszenz in den hier interessierenden kondensierten Systemen immer verschiedene Bestandteile zugegen sein müssen, die „chemisch" aufeinander abgestimmt sind. Die stark ausgesprochene Analogie zwischen der polarisierten Fluoreszenz und den früher untersuchten spezifischen Wirkungen der Strahlung in lichtempfindlichen Systemen legt es nahe, daß alle diese Erscheinungen in gleicher Weise zu behandeln sind. Wir nehmen daher an, daß der primäre Prozeß, der schließlich zur polarisierten Fluoreszenz führt, der Übergang eines Elektrons vom eigentlich absorbierenden Farbstoffmolekül zu einem in großer Nähe befindlichen fremden Molekül ist, das seinerseits befähigt zur Aufnahme des Elektrons ist. Es entsteht dadurch ein relativ unbeständiger heteropolarer chemischer Komplex, bei dessen Zerfall das Fluoreszenzlicht emittiert wird. Da dieses „photochemisch" entstandene unbeständige Gebilde eine viel größere Längenausdehnung und ein viel größeres Trägheitsmoment hat, als die Einzelteile, bleibt seine Richtung, die wegen der photochemischen Bildung in Beziehung zum elektrischen Vektor der Erregungsstrahlung steht, eine beträchtliche Zeit erhalten, die durch eine verringerte Beweglichkeit des Systems

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Die merkwürdigen Verhältnisse in Glycerinlösungen wurden kürzlich auch von E. Gaviola und P. Pringsheim (ZS. f. Phys. **24**, 24, 1924) beobachtet.

möglicherweise noch etwas verlängert werden kann. In diesem Sinne ist z. B. die Polarisation des Fluoreszenzlichtes in Glycerin auf solche unbeständige heteropolare „Fluorescein-Glycerinmoleküle“ und in konzentrierten Fluoresceinlösungen auf „bimolekulare Fluoresceinmoleküle“ zurückzuführen. Der merkliche Polarisationsgrad in den verdünnten wässerigen Lösungen der halogensubstituierten Fluoresceine ist wahrscheinlich auf ihre negativeren Eigenschaften und nicht auf ihr höheres Molekulargewicht zurückzuführen.

Was schließlich die hellen unpolarisierten Fluoreszenzerscheinungen anbelangt, so liegt es nahe, sie als sensibilisierte Vorgänge aufzufassen. Der Sensibilisator ist z. B. in den verdünnten wässerigen Fluoresceinlösungen das Fluorescein selbst, welches das Licht in erster Linie absorbiert und dann die photochemische Bildung komplexer Moleküle der erwähnten Art vermittelt. Durch diesen indirekten Mechanismus geht natürlich die bevorzugte Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung verloren. Dies steht im Einklang mit den Erfahrungen an verwandten Erscheinungen[1]), die in einer folgenden Mitteilung gemeinsam besprochen werden sollen.

Diese Vorstellungen sind im Einklang mit allen Erfahrungen, die auf dem Gebiet der polarisierten Fluoreszenz bis jetzt vorliegen. Wie nun die Versuche von Carrelli und Pringsheim[2]) gezeigt haben, bringen dieselben Einflüsse, welche die unpolarisierte Fluoreszenz in polarisierte überführen, auch nicht fluoreszierende Farbstoffe bei Bestrahlung zur Fluoreszenz. Die Untersuchung der polarisierten Fluoreszenz scheint demnach auch ein Eindringen in das Grundphänomen der Fluoreszenz selbst zu ermöglichen.

Die Mittel für die vorliegende Untersuchung wurden zum Teil von dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik und von der Hoshi-Stiftung (Japan-Stiftung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) zur Verfügung gestellt, denen wir an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen wollen.

Leipzig, Phys.-Chem. Institut, Photochem. Abteilung.

---

[1]) F. Weigert, ZS. f. phys. Chem. **106**, 418, 1923.
[2]) l. c.

Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. III.

Von **H. W. Gonell** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.)

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1924.)

Neue Beobachtungen im Diagramm natürlich gewachsener Fasern.

Bereits bei den ersten Auswertungen des Cellulosediagramms [1]) wurden von M. Polanyi einige Interferenzflecke gefunden, die nicht auf den Schichtlinien [2]) liegen. Am auffälligsten waren Punkte, die bei schiefen Aufnahmen knapp unterhalb der zweiten und vierten Schichtlinie in der Mittellinie auftreten und ihrer Lage und Intensität nach nicht von der β-Strahlung herrühren können.

Bei der weiteren Untersuchung natürlicher Fasern verschiedener Herkunft wurde hinsichtlich der auf Schichtlinien geordneten Interferenzen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen gefunden [3]), bei den anderen Punkten aber einige Abweichungen, die im folgenden mitgeteilt werden sollen.

1. Ginster zeigt auf der zweiten Schichtlinie einen dem freien Auge als aufgespalten erkennbaren Interferenzfleck. Die Photometrierung dieses Fleckes bei anderen Fasern, z. B. Hanf, ergab, daß auch hier eine Aufspaltung, wenn auch weniger deutlich, vorhanden ist. Bei merzerisierter Ramie ist die Aufspaltung dieses Fleckes ebenfalls gut sichtbar. Daß der zweite Punkt unterhalb der Schichtlinie nicht durch β-Strahlung hervorgerufen ist, geht einmal daraus hervor, daß die beiden Punkte gleiche Intensität zeigen und nicht radial, sondern in der Richtung senkrecht zum Äquator untereinander

---

[1]) R. O. Herzog u. W. Jancke, ZS. f. Phys. **3**, 196, 1920; R. O. Herzog, W. Jancke u. M. Polanyi, ebenda **3**, 343, 1920; M. Polanyi, Naturwissenschaften **9**, 228 u. 337, 1921; ZS. f. Phys. **7**, 149, 1921; M. Polanyi u. K. Weissenberg, ebenda **9**, 123, 1922 u. **10**, 44, 1922.

[2]) Im Diagramm einer einheitlichen kristallisierten Substanz, deren Kristallite sämtlich nach einer und derselben Richtung geordnet sind („Faserstruktur"), liegen sämtliche Interferenzen auf einer Parallelschar von Schichtlinien.

[3]) Bei den verschiedenen Fasern sind die Interferenzen verschieden scharf, nehmen aber innerhalb der Beobachtungsfehler stets dieselbe Lage ein.

liegen. Der Nachweis der Aufspaltung geschah ferner dadurch, daß die β-Linie der verwendeten Cu-K-Strahlung durch eine Ni-Folie ausgeblendet wurde, wobei beide Punkte mit unveränderter Intensität bestehen blieben, während die von der β-Linie erzeugten Interferenzen nahezu verschwanden (Fig. 1, der aufgespaltene Interferenzfleck ist durch einen Pfeil bezeichnet).

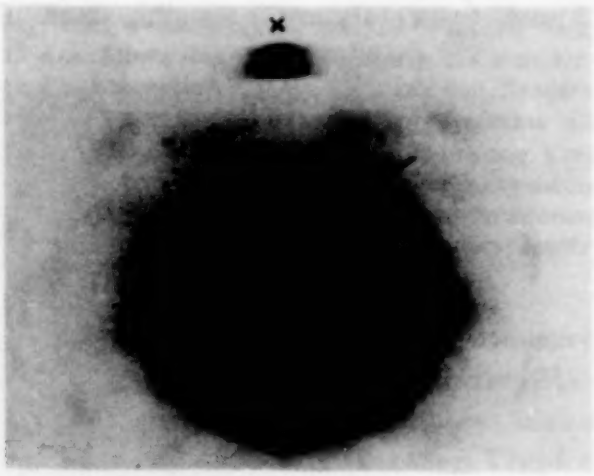


Fig. 1. Ginster (Genista tinctoria).
Faserachse unter 72° gegen den Primärstrahl geneigt.
Abstand Faserbündel—Platte: 4,0 cm.

2. Eine weitere Abweichung von den Diagrammen aller bisher untersuchten natürlichen Fasern wurde bei den Bastfasern des Maulbeerbaumes gefunden. Es tritt hier bei schiefen Aufnahmen auf die vierte Schichtlinie eine Überschneidung der oben erwähnten, in der Mittellinie gelegenen Interferenzen auf. Das normale Aussehen der Interferenzen zeigt Fig. 1, während Fig. 2 erkennen läßt, daß sie hier nicht als Teile konzentrischer Debye-Scherrer-Kreise erscheinen, sondern sich überschneiden. (Der besprochene Interferenzfleck ist durch ein darüber gesetztes x gekennzeichnet.)

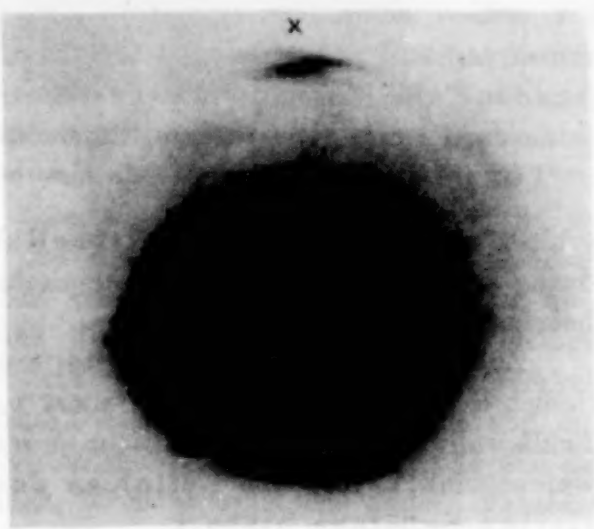


Fig. 2 Maulbeerbaum (Morus alba).
Bastfasern. Schiefe Aufnahme wie Fig. 1. Abstand: 4,5 cm.

Wie ich einer Privatmitteilung des Herrn M. Polanyi entnehme, hat er bereits gelegentlich seiner Untersuchungen in den Jahren 1920 bis 1922 bemerkt, daß diese Punkte nicht zu der Mehrzahl der Interferenzen der Cellulose passen, sondern daß sie entweder auf das Vorkommen weiterer kristallisierter Substanzen oder aber auch auf Gitterstörungen zurückzuführen sind, wie letztere an

mechanisch deformierten Kristallen[1]), gewalzten Folien, gezogenen Drähten usw. beobachtet wurden. Die letztere Erklärung erscheint auch plausibel für die Beobachtung am Baste des Maulbeerbaumes, auf den offenbar erhebliche mechanische Beanspruchung eingewirkt hat. Ebenso spricht für diese Auffassung, daß eine Überschneidung auch bei Ramie auftritt (Fig. 3), die unter Spannung 15 Minuten in 3proz. Schwefelsäure getaucht, dann abgepreßt und auf 70 bis 100° erhitzt, also in sogenannte Hydrocellulose umgewandelt wurde, die durch Spannung während der chemischen Einwirkung und Erhitzung beansprucht war.

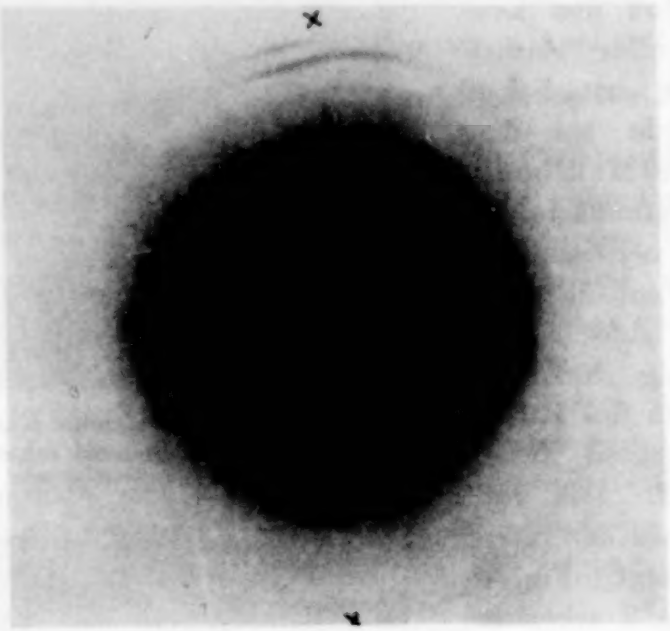


Fig. 3. Hydrocellulose.
Faserachse senkrecht zum Strahl. Abstand: 4,7 cm.

Zur Deutung der übrigen Interferenzen, die zwar nicht auf den Schichtlinien liegen, aber sich sonst normal verhalten, scheint diese Erklärung der Deformation nicht auszureichen, sondern sie machen wahrscheinlich, daß die Cellulose aus mehr als einer kristallisierten Substanz besteht.

[1]) Vgl. z. B. P. Debye u. P. Scherrer. Phys. ZS. **18**, 291, 1917.

Die Verdampfung kleiner Wassertropfen.

Von **N. Gudris** und **L. Kulikowa** in St. Petersburg.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1924.)

Die Untersuchung der Verdampfung von Wassertropfen von 10^{-4} bis 10^{-5} cm Radius hat gezeigt, daß der Einfluß des Alters des Tropfens sowie die stundenlange Dauer der Verdampfung durch die Absorption des Gases durch den Tropfen erklärt werden kann. Mit zunehmender Spannungsdifferenz $p_k - p_0$ nimmt die Geschwindigkeit der Verdamfung zu. Durch Verminderung der Spannung über dem Tropfen läßt sich der Verdampfungsprozeß verzögern oder gar umkehren, so daß ein Wachstum des Tropfens eintritt. Die beobachtete Dampfspannung über dem Tropfen im Gleichgewichtszustande folgt dem Kelvinschen Gesetz. Der Prozeß wird von der Ladung des Tropfens nicht beeinflußt.

Bekanntlich ist die Spannung des Dampfes über einer konvexen Oberfläche p_k höher, als diejenige des gesättigten Dampfes über einer ebenen Oberfläche derselben Flüssigkeit p_0. Infolge dieser Druckdifferenz wird ein von gesättigtem Dampf umgebener Tropfen dennoch verdampfen. Die Verdampfungsgeschwindigkeit kann aus der Theorie der Diffusion berechnet werden. Berechnungen dieser Art zeigen, daß Wasser- und Quecksilbertropfen, deren Radien von der Ordnung 10^{-4} bis 10^{-5} cm sind, in einigen Sekunden restlos verdampfen sollten[1]). Das Experiment bestätigt aber dies Resultat keineswegs. So haben z. B. Schidloff und Karpowicz[2]), McKeehan[3]), Targonsky[4]) Quecksilbertropfen mehrere Stunden lang beobachtet; die Radien der Tropfen haben sich aber dabei nur um 10 bis 30 Proz. ihres ursprünglichen Wertes vermindert. Außerdem haben die erwähnten Forscher gefunden, daß die Verdampfung der Quecksilbertropfen sich im Laufe der Zeit stark verlangsamt; nun nimmt aber mit der Abnahme des Radius die Differenz $p_k - p_0$ der Dampfspannungen zu, so daß theoretisch die Verdampfungsgeschwindigkeit der Tropfen zunehmen müßte. Diese Umstände weisen darauf hin, daß die Verdampfung der Tropfen nicht nur durch die Differenz der Dampfspannungen, sondern auch durch verschiedene andere Faktoren bedingt sein muß. Die Verdampfung der Wassertropfen ist sowohl im Hinblick auf die Wilsonsche Methode, als auch auf das Problem der Dampftrocknung von besonderem Interesse.

---

[1]) Rie, Ann. d. Phys. **63**, 759, 1920.
[2]) Schidloff und Karpowicz, C. R. **158**, 1992, 1914.
[3]) McKeehan, Phys. Rev. **8**, 142, 1916.
[4]) Targonsky, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **48**, 349, 1916.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch gemacht, die Vorgänge bei der Verdampfung von Wassertropfen aufzuklären und zu bestimmen, welche Rolle im Prozeß der Verdampfung der Tropfen der Druckdifferenz $p_k - p_0$ zukommt.

Methode der Untersuchung. Die Untersuchung der Verdampfung der Tropfen wurde nach der Millikanschen Methode geführt (Fig. 1).

Die Wassertropfen wurden mit Hilfe des Zerstäubers A erzeugt. Aus dem Zerstäuber gelangten sie in den mit der oberen Platte des

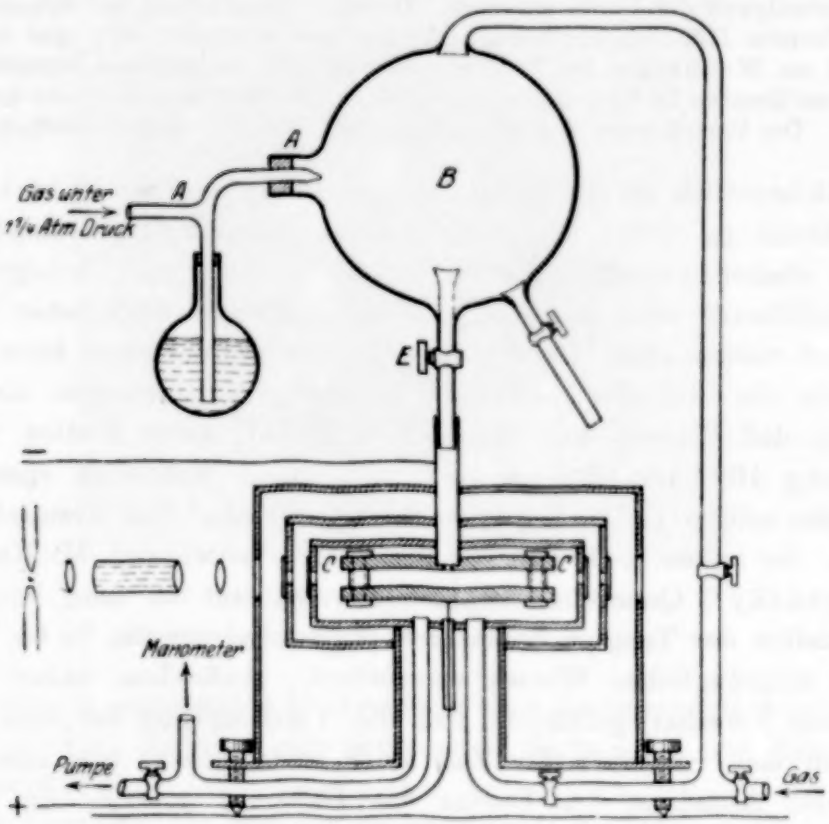


Fig. 1.

Kondensators C verbundenen Kolben B; in der Platte wurde eine kleine Öffnung von 0,5 mm im Durchmesser angebracht. Wurde der Hahn E geöffnet, so fielen mehrere Tropfen aus dem Kolben B durch ein verbindendes Rohr in den Kondensator. Da bei der Zerstäubung eine Reibung mit der Luft und mit den Wänden des Gefäßes stattfand, erhielt die Mehrzahl der Tropfen eine elektrische Ladung; indem man zwischen den Kondensatorplatten ein elektrisches Feld erzeugte, konnte man immer wenigstens einen Tropfen abbremsen und seinen Fall verhindern. Die Tropfen wurden seitwärts durch ein konvergentes

Strahlenbüschel beleuchtet. Als Lichtquelle wurde ein elektrischer Lichtbogen verwendet; ehe das Licht in den Kondensator gelangen konnte, mußte es durch eine dicke Wasserschicht hindurchgehen, welche die Wärmestrahlen absorbierte. Die Tropfen wurden durch ein Fenster mit Hilfe eines Mikroskops von großer Brennweite und zehnfacher Vergrößerung beobachtet. Um die Verdampfung der Tropfen in einem gesättigten Raume beobachten zu können, wurde der Kondensator in einem luftdichten Kasten angebracht, dessen Boden von Wasser bedeckt war.

Die Beobachtungen wurden auf folgende Weise geführt. Einer der nach der Zerstäubung in den Kondensator gelangten Tropfen wurde ins Gleichgewicht gebracht. Dann wurde mehrere Male nacheinander die Geschwindigkeit seines freien Falles (ohne elektrisches Feld) bestimmt; um mehrere Bestimmungen zu ermöglichen, wurde der Tropfen jedesmal, nachdem er gefallen war, mit Hilfe des elektrischen Feldes sofort in die Nähe der oberen Platte des Kondensators übergeführt. Nachdem auf diese Weise die mittlere Geschwindigkeit des Tropfens bestimmt war, wurde er von neuem ins Gleichgewicht gebracht; nach 5 bis 10 Minuten wurde der Tropfen abermals fallen gelassen und wieder seine Geschwindigkeit bestimmt. Die Dauer der Beobachtungen eines und desselben Tropfens erreichte 3 bis 4 Stunden. Auf Grund der beobachteten Fallgeschwindigkeit v wurde für die entsprechenden Zeitpunkte der Radius des Tropfens r nach der Stokesschen Formel

$$v = \frac{2}{9}\frac{g\varrho}{\eta} r^2 \qquad (1)$$

berechnet, wo g die Beschleunigung der Schwere, η den Koeffizienten der inneren Reibung des Mediums, in welchem der Fall vor sich geht, und ϱ die Dichte der Flüssigkeit bezeichnet.

Die Änderung des Radius des Tropfens mit der Zeit ergab uns das gesuchte Gesetz seiner Verdampfung. Die Dimensionen der beobachteten Tropfen betrugen zwischen $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ cm. Die Tropfen mit größeren Radien fielen sehr schnell, so daß die Bestimmung ihrer Geschwindigkeit keine zuverlässigen Resultate ergab. Kleinere Tropfen waren wegen ihrer schlechten Sichtbarkeit schwer zu beobachten; überdies machte sich bei ihnen die Brownsche Bewegung bemerkbar. Der mittlere Fehler bei der Bestimmung des Radius erreichte 3 bis 4 Proz. Außer dem Radius des Tropfens konnte man aus der Feldstärke, mit der der Tropfen sich im Gleichgewicht befindet, ohne Mühe die Ladung des Tropfens bestimmen. In der Regel veränderte sich die Ladung des Tropfens während des Experiments

nicht, wenn dabei keine künstliche Ionisation im Kondensator vorgenommen wurde.

Die Verdampfung der Tropfen in der Luft. Die Beobachtungen der Verdampfung von Wassertropfen in der mit Wasserdampf gesättigten Luft haben im allgemeinen die obigen Resultate bestätigt. Es hat sich erwiesen, daß die Tropfen in der Luft eine sehr lange Zeit erhalten bleiben. Freilich verdampfen sie während der ersten Periode ihrer Existenz sehr schnell, dann verzögert sich aber ihre Verdampfung mehr und mehr, so daß man den Tropfen mehrere Stunden lang beobachten kann. Die typischen Kurven der Veränderung des Radius r des Tropfens mit der Zeit sind für den Fall eines Wassertropfens in der Luft in der Fig. 2 wiedergegeben. In der Figur sind die Kurven für drei Tropfen mit den Radien $r = 1{,}24 \cdot 10^{-4}$ cm, $r = 0{,}89 \cdot 10^{-4}$ cm und $r = 0{,}59 \cdot 10^{-4}$ cm gezeichnet; die übrigen Tropfen weisen ein ganz ähnliches Verhalten auf. An diesen Kurven kann man zwei Stadien des Verdampfungsprozesses unterscheiden. Eine starke Verdampfung, die in den ersten 15 bis 20 Minuten beobachtet wird, verzögert sich allmählich und geht in das zweite Stadium einer sehr langsamen Verdampfung über, die mehrere Stunden lang dauert. Durch eine derartige Einteilung des Verdampfungsprozesses wird unmittelbar der Umstand erklärt, daß gleiche Tropfen sich je nach ihrem Alter (d. h. nach der Zeit ihrer Existenz) gänzlich verschieden verhalten. Indem man die zahlreichen erhaltenen Kurven betrachtet, kommt man zu der Überzeugung, daß die Tropfen, welche das Anfangsstadium durchgemacht haben, im folgenden ganz unabhängig von ihrem Alter verdampfen. Vergleicht man dagegen die Verdampfung gleicher Tropfen, die sich aber in verschiedenen Stadien befinden, so sieht man, daß ein „jüngerer" Tropfen sehr viel stärker verdampft. Dieser Gang des Verdampfungsprozesses unterscheidet sich ganz wesentlich von dem-

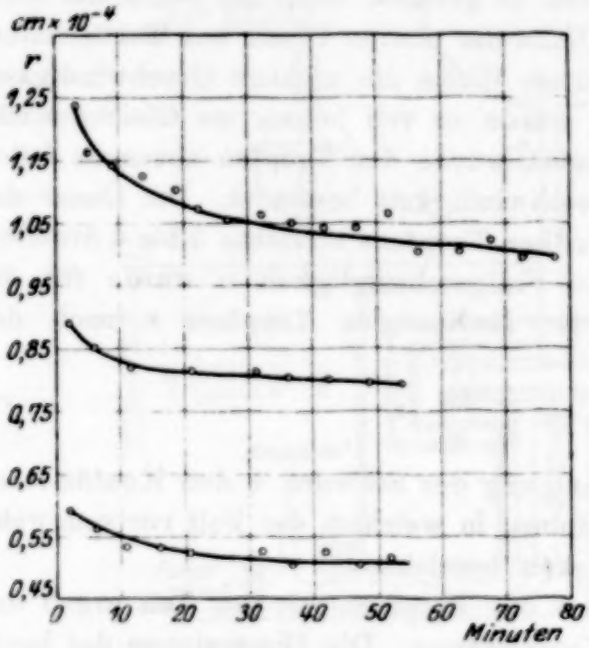


Fig. 2.

jenigen, welcher durch die Spannungsdifferenz $p_k - p_0$ allein bedingt würde, denn es müßte der Tropfen in einigen Sekunden vollkommen verdampfen, wobei die Geschwindigkeit der Verdampfung wachsen müßte, da mit der Verminderung des Radius r die Spannungsdifferenz $p_k - p_0$ bekanntlich zunimmt. Daraus folgt aber, daß außer der Spannungsdifferenz noch andere Umstände vorhanden sind, die ihren Einfluß auf die Verdampfung der Tropfen ausüben. Einer dieser Umstände könnte vielleicht in der Erniedrigung der Temperatur des Tropfens infolge seiner Verdampfung stecken, da diese Erniedrigung eine Verminderung der Dampfspannung über dem Tropfen hervorruft. Wenn man aber die Wärmeleitung des den Tropfen umgebenden Gases berücksichtigt und die Menge des verdampften Wassers in Betracht zieht, so kann man berechnen, daß die Temperatur des Tropfens nur um etwa 10^{-6} °C niedriger als die des umgebenden Mediums ist. Eine solche Abkühlung des Tropfens kann selbstverständlich die Spannungsdifferenz $p_k - p_0$ nicht merkbar beeinflussen. Ferner kann man annehmen, daß das durch den Tropfen im Laufe der Zeit absorbierte Gas (in unserem Falle die Luft) die Verdampfungsgeschwindigkeit sehr stark vermindert; der neugebildete Tropfen absorbiert nämlich das Gas ziemlich langsam und erreicht den Sättigungszustand erst nach einer mehr oder weniger langen Zeit. Eine derartige Vorstellung würde die allmähliche Verzögerung der Verdampfung des Tropfens sowie das Vorhandensein zweier Stadien des Verdampfungsprozesses erklären.

Die Verdampfung der Wassertropfen in Wasserstoff und in Kohlendioxyd. Um die Hypothese über den Einfluß des Gases auf den Verdampfungsprozeß zu prüfen, genügt es, die Verdampfung der Tropfen in Gasen mit verschiedenem Absorptionsvermögen zu beobachten. Bekanntlich wird die Kohlensäure sehr stark von dem Wasser absorbiert, während Wasserstoff schwach, jedenfalls schwächer als die Luft, absorbiert wird. Deswegen wurden eben diese zwei Gase für das Experiment gewählt. Bei den Beobachtungen befand sich der Tropfen beständig in dem untersuchten Gase, welches nicht nur den Kondensator, sondern auch den Kolben B erfüllte; die Zerstäubung geschah ebenfalls mit Hilfe eines aus demselben Gase bestehenden Gasstrahles. Es zeigte sich, daß es unmöglich ist, die Verdampfungskurve im reinen Wasserstoff zu erhalten, denn die Tropfen verdampfen so schnell, daß sie nach Ablauf von 2 bis 3 Minuten unsichtbar werden. Die Beobachtungen wurden dann in einer Mischung von 30 Proz. Luft mit 70 Proz. Wasserstoff fortgesetzt. Aber auch dieser Wasserstoffgehalt hat den Verlauf der Verdampfungskurve gänzlich verändert.

In der Fig. 3 sind drei näherungsweise gleich große Tropfen angegeben, deren einer (I) in dem erwähnten Wasserstoffgemisch, der andere (II) in der Luft und der dritte (III) in der Kohlensäure verdampfte. Aus diesen Kurven ersieht man, wie stark sich der Verlauf des Verdampfungsprozesses mit der Menge des absorbierten Gases ändert. Der in Kohlendioxyd sich befindende Tropfen III verdampft fast gar nicht, während im Wasserstoff der Radius des Tropfens sehr schnell abnimmt. Hier soll noch bemerkt werden, daß eine analoge Erscheinung von McKeehan[1]) an Quecksilbertropfen beobachtet wurde, welche im Leuchtgas verdampften.

Somit ist die Annahme einer Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit von der Menge des absorbierten Gases experimentell bestätigt. Wie oben erwähnt, wird durch diese Annahme der Verlauf

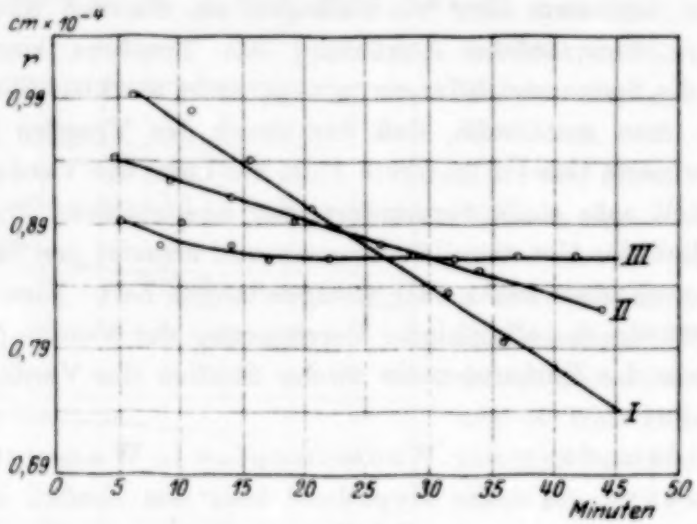


Fig. 3.

der Verdampfungskurve in der Luft, sowie das Vorhandensein zweier Stadien des Verdampfungsprozesses und der Einfluß des „Alters" des Tropfens vollständig erklärt.

Es scheint nun wünschenswert, zu untersuchen, welche Rolle die Differenz der Spannungen über dem Tropfen und über einer ebenen Fläche $p_k - p_0$ im Verdampfungsprozeß spielt. Auch würde es von Interesse sein, zu versuchen, diese Druckdifferenz unmittelbar zu messen.

Die Abhängigkeit der Verdampfung der Tropfen von der Differenz der Spannungen. Die Änderung der Spannungsdifferenz $p_k - p_0$, durch welche der Verdampfungsprozeß bedingt ist, kann auf zweierlei Wegen vorgenommen werden. Erstens kann man das Wasser auf dem Boden des Kondensators durch irgend eine

[1]) McKeehan, l. c.

Lösung ersetzen, die die Spannung des Dampfes erniedrigt; dann vermindert sich der Druck über einer ebenen Oberfläche um eine gewisse Größe Δp_1, so daß die gesamte Spannungsdifferenz sich vergrößert und gleich $p_k - p_0 + \Delta p_1$ wird. Zweitens kann man die Verdampfung der Tropfen irgend einer Lösung in der Atmosphäre des gesättigten Wasserdampfes untersuchen; in diesem Falle verkleinert sich der Druck über dem Tropfen um eine bestimmte Größe Δp_2, und die Spannungsdifferenz wird gleich $p_k - p_0 - \Delta p_2$ sein.

Die Beobachtungen nach der ersten Methode wurden in Luft vorgenommen, wobei die auf dem Boden des Kondensators befindlichen Lösungen die Dampfspannung um 1 mm und um 2,5 mm der Quecksilbersäule erniedrigten. Die erhaltenen Resultate sind in der Fig. 4 angeführt, wo drei ungefähr gleich große Tropfen zusammen-

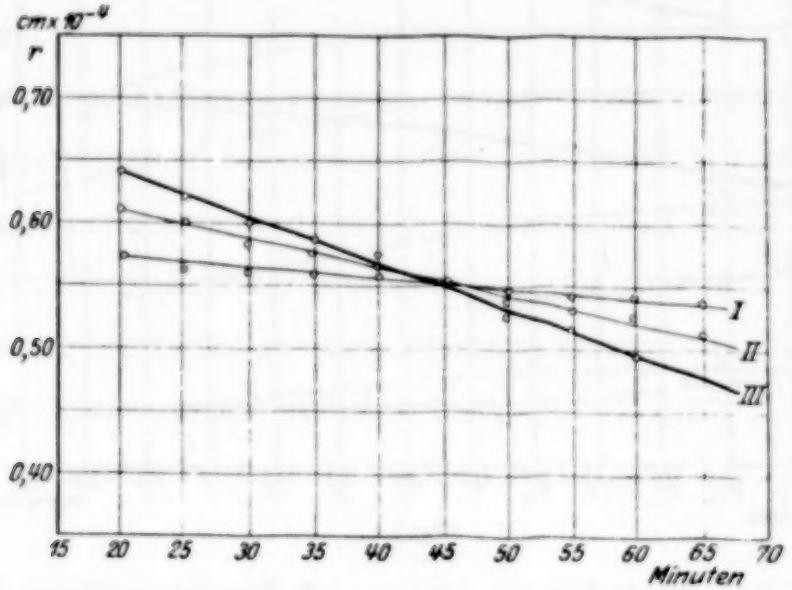


Fig. 4.

gestellt sind. Der Tropfen I verdampfte in einer gesättigten Atmosphäre; die Verdampfung des Tropfens II geschah bei einer um $\Delta p_1 = 1$ mm vergrößerten Spannungsdifferenz; bei der Verdampfung des Tropfens III war die Spannungsdifferenz um $\Delta p_1 = 2{,}5$ mm vergrößert. Aus den zusammengestellten Kurven ersieht man deutlich, daß mit der Zunahme der Spannungsdifferenz die Verdampfung des Tropfens schneller vor sich geht.

Ein größeres Interesse bieten die Resultate, welche nach der zweiten Methode erhalten wurden, wo also anstatt des Wassers eine Lösung zerstäubt wurde. In diesem Falle wird die Spannung des Wasserdampfes über dem Tropfen je nach der Konzentration des

aufgelösten Stoffes (von uns wurde Zucker gewählt) mehr oder weniger erniedrigt sein.

Die Beobachtungen an diesen Tropfen wurden zuerst in Luft und später vorzugsweise in Wasserstoff ausgeführt, weil der Verdampfungsprozeß in Wasserstoff deutlicher ausgeprägt ist. Die Messung zeigte, daß Tropfen verschiedener Radien sich bei einer gegebenen Erniedrigung der Dampfspannung über dem Tropfen (Δp_2) verschieden verhalten. Dies kann man aus den Fig. 5 und 6 ersehen, wo der Verlauf der zeitlichen Änderung der Radien der Tropfen für eine Dampfdruckerniedrigung von $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ und $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ mm Quecksilber

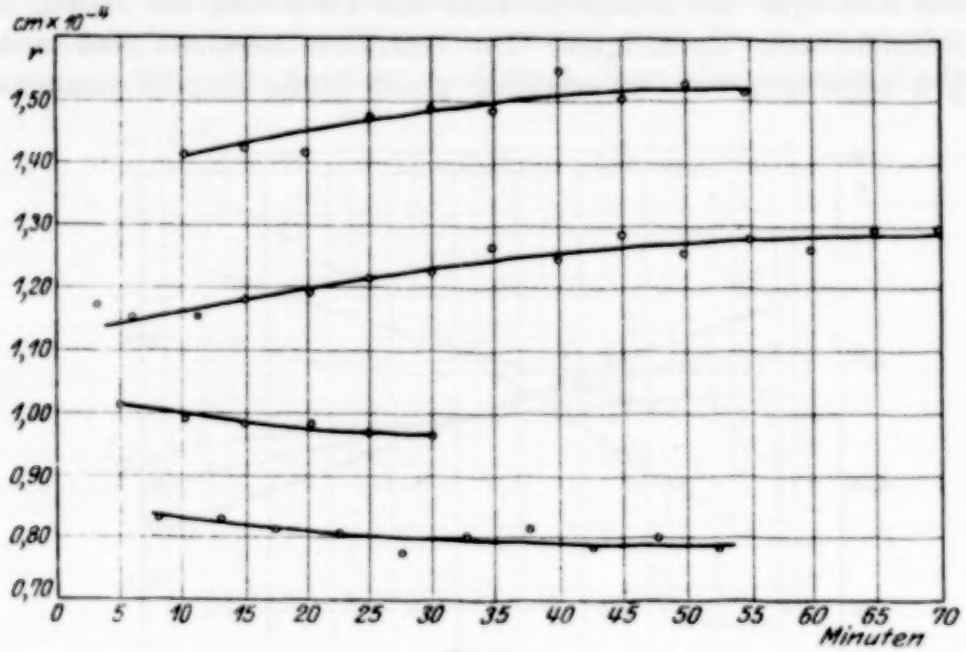


Fig. 5.

angegeben ist. Beide Kurven zeigen, daß Tropfen größerer Radien im Laufe der Zeit wachsen, während Tropfen kleinerer Radien zwar langsam, aber dennoch verdampfen. Eine derartige Abhängigkeit des Kurvenverlaufes von der Größe des Radius des Tropfens folgt aus der Tatsache, daß die Dampfspannung über dem Tropfen sich im verkehrten Verhältnis mit der Größe des Radius ändert. In der Tat kann man aus dem Wachstum großer Tropfen erschließen, daß für sie die Dampfspannungserniedrigung nicht nur die Spannungsdifferenz $p_k - p_0$ kompensiert, sondern die letztere auch übertrifft, so daß die Dampfspannung über dem Tropfen kleiner als über einer ebenen Oberfläche wird und der Tropfen wächst. Für kleine Tropfen dagegen kompensiert die Spannungserniedrigung Δp_2 die Differenz $p_k - p_0$ nicht, und die Tropfen verdampfen.

Ferner ersieht man aus denselben Kurven, daß (vgl. Fig. 5 und 6) für größere Δp_2 das Wachstum der Tropfen schon an kleineren Tropfen beobachtet wird; so wurde z. B. für $\Delta p_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ mm das Wachstum an Tropfen von $1{,}15 \cdot 10^{-4}$ cm Radius und für $\Delta p_2 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ mm schon an Tropfen von $0{,}80 \cdot 10^{-4}$ cm Radius beobachtet.

An denselben Kurven lassen sich folgende interessante Einzelheiten ablesen. Für wachsende, sowie für verdampfende Tropfen verzögert sich der Prozeß allmählich und strebt einem Gleichgewichtszustande zu. Dieser Umstand ist leicht zu erklären. So wächst z. B. bei den verdampfenden Tropfen wegen der Verdampfung die Konzentration der Lösung und mit ihr auch die Größe Δp_2.

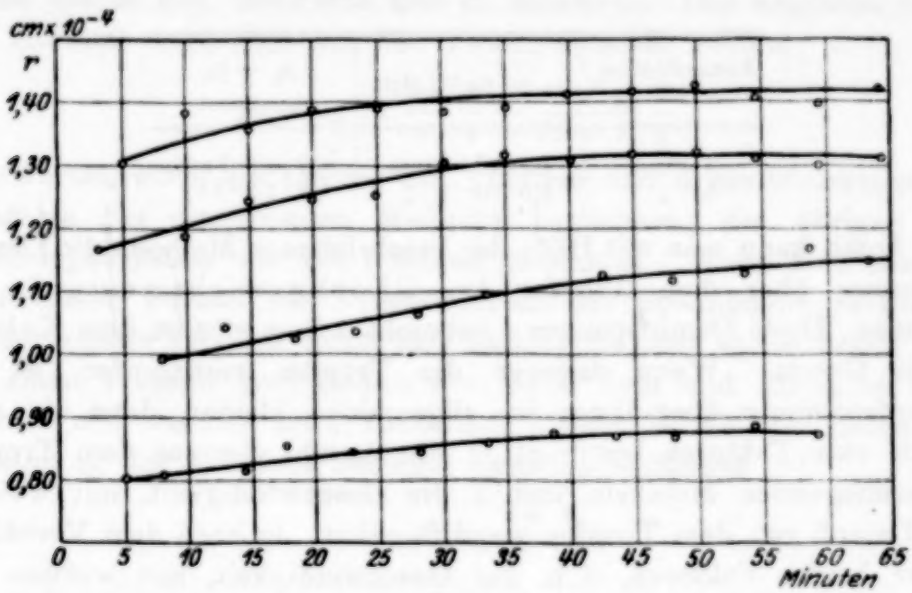


Fig. 6.

Dies vermindert die resultierende Spannungsdifferenz, und der Verdampfungsprozeß strebt asymptotisch gegen Null. Dieselbe Erscheinung tritt aber auch bei den wachsenden Tropfen ein, denn in diesem Falle nimmt die Konzentration ab und mit ihr auch die Größe Δp_2; aus diesem Grunde nähert sich die resultierende Spannungsdifferenz dem Werte Null. Da man bei einer gegebenen Erniedrigung der Dampfspannung über dem Tropfen, Δp_2, sowohl wachsende, als auch verdampfende Tropfen — je nach ihrem Radius — erhalten kann, so läßt sich aus der graphischen Darstellung durch Interpolation der Radius der Gleichgewichtstropfen bestimmen, die für den betreffenden Wert von Δp_2 weder wachsen noch verdampfen. Offenbar ist für diese Tropfen die resultierende Spannungsdifferenz gleich Null oder $p_k - p_0 = \Delta p_2$.

Kennt man für einen gegebenen, experimentell bestimmten Radius die Größe Δp_2, so läßt sich aus der obigen Formel unmittelbar die Größe $p_k - p_0$, die Differenz der Spannungen über dem Tropfen und über einer ebenen Fläche für den betreffenden Radius, ablesen. Dieselbe Größe können wir aber auch aus dem Gesetz von Kelvin:

$$p_k - p_0 = \frac{2\alpha}{r}\frac{\sigma}{s} \qquad (2)$$

berechnen, wo r den Radius des Tropfens, α die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, und σ und s die Dichte des Dampfes bzw. der Flüssigkeit bezeichnen. In den Grenzen der experimentellen Fehler stimmen die beiden für $p_k - p_0$ erhaltenen Werte überein, wie es aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

Konzentration der Lösung	$p_k - p_0 = \Delta p_2$	$p_k - p_0$ berechnet
2 Proz.	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$ mm	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$ mm
3 „	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$ „	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$ „

Somit kann man mit Hilfe der beschriebenen Methode die Dampfspannung über dem Tropfen im Gleichgewichtszustande bestimmen. Diese Dampfspannung gehorcht, wie es scheint, dem Kelvinschen Gesetz. Wenn dagegen die Tropfen verdampfen, ist die Dampfspannung über ihnen im allgemeinen kleiner, denn sie wird durch zwei Faktoren bestimmt: 1. die Anzahl der aus dem Tropfen herausfliegenden Molekeln und 2. die Geschwindigkeit, mit welcher der Dampf von dem Tropfen wegdiffundiert. Je nach dem Verhältnis dieser beiden Faktoren, d. h. der Geschwindigkeit, mit welcher die beiden Prozesse vor sich gehen, stellt sich über dem Tropfen der eine oder der andere Druck ein. Wenn das Herausschießen der Molekel langsamer als die Diffusion des Dampfes geschieht, so wird die Dampfspannung über dem Tropfen erniedrigt, und die Geschwindigkeit der Verdampfung wird hauptsächlich durch den ersten Faktor bedingt. Die im Falle der Absorption des Gases durch die Tropfen eintretende Verzögerung des Verdampfungsprozesses ist, wie es scheint, eben dadurch bedingt, daß das absorbierte Gas das Herausschießen der Molekel aus der Flüssigkeit erschwert und somit die gesamte Anzahl der in einer Zeiteinheit aus der Flüssigkeit herausfliegenden Molekeln vermindert. Im stationären Zustand dagegen, bei Abwesenheit der Diffusion, erreicht die Dampfspannung über dem Tropfen ihren Grenzwert, der durch die Kelvinsche Formel gegeben ist.

Der Einfluß der Ladung des Tropfens auf seine Verdampfung. Der Verdampfungsprozeß wurde an Tropfen beobachtet, welche sowohl der Größe, als auch dem Zeichen nach verschieden geladen waren. Die Beobachtungen haben gezeigt, daß alle, sowohl positiv, als auch negativ geladenen Tropfen mit den verschiedensten Ladungen bis $500\,e$ (e = elementare Ladung) mit derselben — in den Grenzen der experimentellen Fehler — Geschwindigkeit verdampfen, falls die übrigen Bedingungen die nämlichen sind. Zu demselben Ergebnis wird man geführt, wenn man einen Tropfen auswählt und seine Ladung im Laufe des Experiments verändert; das letztere ist leicht zu erzielen: man braucht nur ein Röhrchen mit Radium in die Nähe des Kondensators zu bringen und auf diese Weise das in ihm enthaltene Gas zu ionisieren. Das erhaltene negative Resultat wäre auch aus der Thomsonschen Formel

$$p_k - p_0 = \frac{2\alpha}{r}\frac{\sigma}{s} - \frac{e_k^2}{8\pi r^4 K}\frac{\sigma}{s} \qquad (3)$$

zu erwarten, wo e_k die Ladung des Tropfens und K die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums bezeichnen; die übrigen Bezeichnungen fallen mit den früheren zusammen. Wenn man nämlich nach dieser Formel die Zusatzdifferenz der Spannungen berechnet, die für unsere Tropfen durch ihre Ladung bedingt ist, so erhält man für einen Tropfen vom Radius $r = 5 \cdot 10^{-5}$ cm und für $e_k = 500\,e$ einen Wert, welcher etwa 10000 mal kleiner ist als die durch die Krümmung des Tropfens bedingte Spannungsdifferenz

$$p_k - p_0 = \frac{2\alpha}{r}\frac{\sigma}{s}.$$

Zusammenfassung. Die Untersuchung der Verdampfung von Wassertropfen in verschiedenen Gasen hat gezeigt, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit in hohem Maße von der Absorption des Gases durch den Tropfen abhängt. Dieses Ergebnis hat die Möglichkeit gegeben, die allmähliche Verzögerung der Verdampfung, den Einfluß des „Alters“ des Tropfens und die Dauer der Verdampfung zu erklären. Die bei verschiedenen Dampfspannungen über einer ebenen Fläche ausgeführten Beobachtungen der Verdampfung der Tropfen haben gezeigt, daß mit zunehmender Spannungsdifferenz $p_k - p_0$ die Geschwindigkeit der Verdampfung der Tropfen ebenfalls zunimmt. Ferner ist es gelungen, durch Verminderung der Dampfspannung über dem Tropfen den Verdampfungsprozeß zu verzögern. Falls diese Verminderung so groß war, daß die Dampfspannung über dem Tropfen kleiner als über einer ebenen Oberfläche wurde, wurde

das Wachstum der Tropfen statt seiner Verdampfung beobachtet. Die experimentell bestimmte Dampfspannung über dem Tropfen im Gleichgewichtszustande stimmt mit der aus dem Kelvinschen Gesetz berechneten Spannung überein. Die Beobachtungen haben gezeigt, daß die Verdampfung der Tropfen der untersuchten Größe, innerhalb der Fehler des Experiments, weder von der Größe noch von dem Zeichen ihrer Ladung abhängt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Professor A. Joffé unseren innigsten Dank für das vorgeschlagene Thema und für das beständige Interesse an unserer Arbeit auszusprechen. Außerdem möchten wir Herrn P. Lukirsky danken, der uns bei dieser Arbeit liebenswürdigerweise angeleitet hat.

St. Petersburg, Phys. Inst. d. Universität, März 1924.

Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme c_v, der inneren Energie U und der Zustandsgleichung der Körper auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Von **Witold Jazyna** in Leningrad.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 5. Mai 1924.)

Auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik kann man das sogenannte reziproke Theorem: „Wenn $c_v = f(T)$, ist auch $U = F(T)$" beweisen und somit eine Grundlage für ein Kriterium der Zustandsgleichungen der Körper feststellen.

Aus der Begriffsbestimmung der spezifischen Wärme bei unveränderlichem Volumen

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

folgt, daß für alle Körper, deren innere Energie eine Funktion der Temperatur allein ist, d. h.

$$U = F(T),$$

auch

$$c_v = f(T)$$

sein muß, worin selbstverständlich $f(T) = F'(T)$. Eine Verbindung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik mit mathematischer Analysis genügt zur Begründung des reziproken Theorems nicht. Nehmen wir an, daß

$$c_v = f(T), \tag{1}$$

so ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = f(T).$$

Da das allgemeine Integral dieser Gleichung die Form

$$U = \varphi(T) + \psi(v)$$

hat, worin $\psi(v)$ zunächst eine unbekannte Funktion des Arguments v ist und $\varphi(T)$ der Bedingung $\varphi(T) = \int f(T)\,dT$ genügt, so wird das „reziproke Theorem" nur dann vollständig sein, wenn

$$\psi(v) = 0. \tag{2}$$

Viele Zustandsgleichungen ergeben die Bedingung (1), erfüllen aber die Bedingung (2) nicht, stehen also im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze.

Um dieses klar zu machen, nehmen wir als Hilfsmittel das ST-Diagramm.

Nach dem zweiten Hauptsatze haben wir für Zustandsänderung bei unveränderlichem Rauminhalt

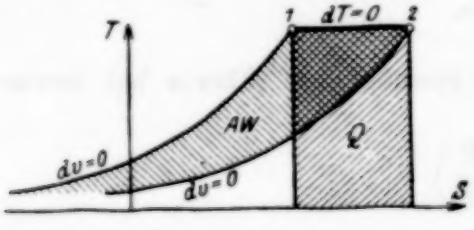
$$c_v\, dT - T\, dS = 0,$$

wenn T die Temperatur und S die Entropie bedeuten, oder, wegen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_v = T'_v,$$

$$c_v T'_v - T = 0.$$

Aus dieser Gleichung folgt, daß c_v die Subtangente für solche Punkte der Linien gleichen Volumens im ST-Diagramm ist, die durch die Temperatur T bestimmt sind. — Da $c_v = f(T)$ ist, so sind alle Isochoren kongruent, d. h. sie verlaufen isodiabatisch und der thermodynamische Wärmeaufwand Q zwischen denselben Temperaturgrenzen ist für jede Isochore gleich groß; denn alle Isochoren lassen sich durch wagerechte Verschiebung in positiver oder negativer Richtung der S-Achse mit Hilfe der willkürlich gewählten Isochore konstruieren. Daraus folgt, daß unter der Bedingung



$$c_v = f(T),$$

bei isothermischem Vorgang, z. B. zwischen dem ersten und zweiten Zustande (Fig. 1),

$$Q = A\,W \tag{3}$$

ist, wobei die auf dem Wege 1—2 geleistete äußere Arbeit W in mechanischen Einheiten (kgm) gemessen und $A = \frac{1}{427}$ cal/kgm ist. Die Äquivalenz der entsprechenden Flächen im ST- und pv-Diagramm folgt aus dem Grunde, weil die Funktionaldeterminante (entsprechend Gibbssche „scale“)

$$D = \frac{\partial(S,T)}{\partial(v,p)} = const = A$$

ist.

Gleichung (3) in Verbindung mit dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik

$$Q = U_2 - U_1 + A\,W$$

fordert

$$U_2 - U_1 = 0 \quad \text{oder} \quad U = F(T).$$

Also ist bewiesen, daß, wenn $c_v = f(T)$ ist, auch $U = F(T)$ für alle physikalischen Systeme sein muß, die dem ersten und zweiten Hauptsatze der Thermodynamik folgen.

Ist dies der Fall, so stellt das Theorem eine Grundlage für ein formales Kriterium der Zustandsgleichungen der Körper nach theoretischem Standpunkte fest.

Aus diesem Grunde kann man alle bekannten Zustandsgleichungen in drei Kategorien teilen: 1. Zustandsgleichungen (z. B. Clapeyronsche, Tumlirzsche), die dem zweiten Hauptsatze folgen; 2. Zustandsgleichungen (z. B. van der Waalssche, Wohlsche mit konstanten Koeffizienten), die obigem Gesetze widersprechen; 3. Zustandsgleichungen (z. B. Clausiussche, Callendarsche, Lindsche, Zustandsgleichungen von Kamerlingh Onnes, Eichelberg u. a.), die sich als widerspruchslos zum zweiten Hauptsatze der Thermodynamik bezeichnen lassen.

Petrograd, 3. Juli 1922.

Über Elementarvorgänge bei Ausstrahlung der Jodbanden.

Von **Otto Oldenberg** in Göttingen.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1924.)

Die mit Ausstrahlung von Banden verknüpften Elementarvorgänge werden am Joddampf durch Beobachtung der Anregungsbedingungen untersucht.

I. Umwandlung der ultravioletten Jodfluoreszenz durch Druck. a) Intensitätsänderung. Wie in der sichtbaren Jodfluoreszenz wird auch in der ultravioletten, angeregt z. B. durch λ 1849, die Intensitätsverteilung durch Fremddruck verändert. So entsteht in Fluoreszenz das von Wood und von Steubing untersuchte kontinuierliche Spektrum unterhalb 4800. Der Elementarvorgang ist ein Quantensprung des durch Absorption hoch angeregten Jodmoleküls, der durch äußere Störungen nicht hervorgerufen, sondern lediglich modifiziert wird. b) Auftreten neuer Spektren. Im Gegensatz zur sichtbaren Jodfluoreszenz bringt außerdem bei Anregung mit Ultraviolett der Fremddruck neue Spektren zum Vorschein, vor allem intensiv das von Gerlach und Gromann untersuchte kontinuierliche Band des Jods unterhalb 3460. Bei zunehmendem Druck, deutlich vor allem für N_2, zerfällt das Band in eine lange Reihe von Einzelbanden. Die volle Intensität bleibt — im Gegensatz zu allen anderen Fluoreszenzerscheinungen in Gasen und Dämpfen — auch bei Atmosphärendruck erhalten.

II. Elektronenaffinitätsspektrum des Jodatoms. Das Band 3460 ist nicht als Elektronenaffinitätsspektrum zu deuten, obwohl frühere Beobachtungen hierfür zu sprechen schienen.

III. Ionenvereinigungsspektrum. Das Band 3460 ist wahrscheinlich als Vereinigungsleuchten der Jod-Atomionen J^+ und J^- aufzufassen.

IV. Photochemilumineszenz. Bei Stickstoffzusatz zum Joddampf tritt für ultraviolette Anregung ein neues Band im Grün auf. Auch dies bleibt bei hohem Druck ungeschwächt erhalten. Es wird einem Jodstickstoffmolekül zugeschrieben. Dies Band zusammen mit dem Band 3460 des Jods wird als Photochemilumineszenz unterschieden von echter Fluoreszenz. Die Beobachtungen führen zu der Regel: Echte Fluoreszenz wird durch Fremddruck ausgelöscht, Photochemilumineszenz dagegen hervorgerufen.

V. Über die Absorptionsserie des Jodatoms. Das Auftreten von Jod-Atomlinien im fluoreszierenden Joddampf mit Fremdgas, das theoretisch möglich ist, konnte nicht beobachtet werden. — Auf Grund einer zufälligen Feststellung von intensiven Silberlinien im Jodlinienspektrum wird vermutet, daß die Übergangswahrscheinlichkeit am Jodatom sehr viel geringer ist als am Silberatom. Zum Schluß werden die am Jodmolekül gefundenen Beziehungen zwischen Elementarvorgang und Bandenstrahlung zusammengestellt. Die bekannten Jodbanden sind sämtlich in Fluoreszenz dargestellt. Sie sind deshalb alle dem neutralen Molekül zuzuordnen.

Welche Elementarvorgänge am Molekül sind mit Ausstrahlung von Banden verknüpft? Eine Antwort gibt die Quantentheorie der Bandenspektren, die einen häufig auftretenden Typus von Banden verständlich macht, z. B. die im sichtbaren und die im fernen Ultraviolett gelegenen Resonanzspektren des Jodmoleküls. Ihre Deutung

ist insbesondere von Lenz[1]) durchgeführt. Andere Arten von Banden scheinen jedoch von dieser theoretischen Deutung nicht mit umfaßt zu werden. An Mc Lennans[2]) ultravioletter Jodfluoreszenz ist diese Abweichung in einer vorhergehenden Arbeit[3]) erörtert. Am Jodmolekül lassen sich die Banden auf besonders mannigfache und besonders wohldefinierte Art anregen: durch elektrischen Strom, durch Erhitzung, durch Fluoreszenz, durch Absorption; alle diese Anregungsarten lassen sich weiterhin noch durch Temperaturänderung und durch Stöße zweiter Art beeinflussen. Deshalb besteht Aussicht, am Beispiel der Jodbanden durch ihre Untersuchung unter verschiedenen Anregungsbedingungen Auskunft zu erhalten über die verschiedenen, mit Ausstrahlung von Banden verknüpften Elementarvorgänge.

Es gelingt, sämtliche bekannten Jodbandenspektren in Fluoreszenz darzustellen. Insbesondere wird das bisher als Elektronenaffinitätsspektrum aufgefaßte kontinuierliche Band bei 3460 untersucht, das unter verschiedenen Bedingungen alle anderen Jodspektren weit überstrahlt. Die Versuche führen zu dem Schluß, daß wahrscheinlich die Vereinigung von Jodatomionen der mit dieser Strahlung verknüpfte Elementarvorgang ist. Dies Spektrum stellt also eine durch Licht angeregte Chemilumineszenz dar, für die noch ein weiteres Beispiel in einem Jodstickstoffspektrum aufgefunden wird.

I. Umwandlung der ultravioletten Jodfluoreszenz durch Druck.

Zunächst wurde die Umwandlung der ultravioletten Jodfluoreszenz durch Beimischung eines Fremdgases untersucht, also die Erscheinung, die Franck und Wood[4]) bei der sichtbaren, an die grüne Quecksilberlinie anschließenden Jodfluoreszenz fanden.

Der Apparat ist im wesentlichen der in der vorhergehenden Arbeit beschriebene. Zum Joddampf, der in ein Quarzrohr eingeschlossen ist mit einem Dampfdruck entsprechend Zimmertemperatur, werden Gase beigemischt: He–Ne-Gemisch, spektralrein von Griesheim-Elektron bzw. N_2, H_2, O_2, CO_2 aus Stahlflaschen mit Schwefelsäure getrocknet. Bestrahlt wird mit der Quecksilber-Quarzglaslampe

---

[1]) W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 692, 1920; vgl. auch den gleichzeitigen Vortrag von J. Franck, Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte 1920, S. 562. Die experimentellen Grundlagen, vgl. R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **35**, 236—252, 1918.

[2]) J. C. Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 289—296, 1913 und **91**, 23—29, 1916.

[3]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 1—11, 1923.

[4]) J. Franck und R. W. Wood, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 84—87, 1911.

oder dem kondensierten Aluminiumfunken. Das Fluoreszenzlicht wird mit Prismenspektrographen zerlegt. Als Platten dienen im kurzwelligen Ultraviolett teils selbst hergestellte Schumannplatten, teils gewöhnliche Platten, nach Ducleaux und Jeantet[1]) mit reinem Paraffinöl sensibilisiert.

An der sichtbaren Fluoreszenz beobachteten Franck und Wood bei He-Zusatz von nicht zu hohem Druck die Vervollständigung der Resonanzlinienserie zum Bandenspektrum, sowie eine Verlagerung der Intensität nach langen Wellen. Durch hohen Druck beliebiger Fremdgase wird die Fluoreszenz ausgelöscht. Später deutete Franck[2]) die Erscheinung durch Einwirkung der Stöße zweiter Art. Da es sich bei diesen um strahlungslose Übergänge handelt, tritt keine Beschränkung durch das Auswahlprinzip ein. Die Theorie erklärt die Beobachtungen durch die Annahme, daß angeregte Moleküle Rotations- und Schwingungsquanten strahlungslos abgeben. Im ultravioletten Gebiet ermöglichen die größeren, absorbierten Energiebeträge weit mannigfachere Umwandlungen. Druckerhöhung bringt zwei Wirkungen hervor:

a) Wie die sichtbare Fluoreszenz ändert die dem reinen Joddampf angehörige, ultraviolette Fluoreszenz mit Zunahme der Störungen ihre Intensitätsverteilung; ihre Gesamtstrahlung wird geschwächt und schließlich zum großen Teil ausgelöscht.

b) Im Gegensatz zur sichtbaren Fluoreszenz bringen im Ultraviolett die Störungen neue Spektren zum Vorschein, die mit Zunahme des Fremddruckes an Intensität zunehmen.

Zunächst sei nur von den Beobachtungen berichtet. Von den Elementarvorgängen sowie von anschließenden Versuchen handeln die folgenden Abschnitte.

a) Intensitätsänderung. Die ultraviolette Jodfluoreszenz, angeregt durch irgend eine Linie des Spektralbereiches 1840 bis 1950, besteht aus einer Resonanzlinienserie von gleicher Gesetzmäßigkeit und gleichem Kernschwingungsquant, wie die von der grünen Hg-Linie angeregte Resonanzserie. Eine auffallende Besonderheit der ultravioletten Fluoreszenz besteht darin, daß die Serie nach langen Wellen in ein diffuses Bandenspektrum übergeht; es sind die von Mc Lennan entdeckten ultravioletten Jodfluoreszenzbanden.

Die Beimischung des Fremdgases bewirkt bei der ultravioletten Resonanzserie lediglich eine Schwächung, z. B. bei 58 mm Edelgas

[1]) J. Ducleaux und P. Jeantet, Rev. d'Opt. **2**, 384—391, 1923.
[2]) J. Franck, ZS. f. Phys. **9**, 259—266, 1922.

sind nur mehr Spuren der Serie erkennbar. Vollständig fehlt hier — im Gegensatz zur sichtbaren Fluoreszenz — das Hervortreten neuer Linien zwischen den Gliedern der Serie, also der Übergang zu stark veränderten Rotationsquanten. Daß das Spektrum des Jodmoleküls dazwischen Linien besitzt, ist daraus zu schließen, daß z. B. das Al-Dublett 1854—62, das gerade zwischen den Gliedern der durch 1849 angeregten Resonanzserie liegt, ebenfalls kräftig seine eigene Resonanzserie erregt, ebenso manche anderen Linien. Die Beobachtung deutet darauf hin, daß hier die Änderung des Rotationsquants ohne gleichzeitige Änderung von Kernschwingung bzw. Elektronenbahn beim Stoß zweiter Art keine so große Wahrscheinlichkeit besitzt wie andere Quantenübergänge, die wir am gleichzeitigen Auftreten ganz anderer Spektren erkennen werden (Abschnitt 1b) und die für die geringere Anregungsenergie der sichtbaren Fluoreszenz nicht in Frage kommen. Ferner bleibt die Umwandlung der ultravioletten Fluoreszenz in die grün-gelb-rote durch Stöße zweiter Art aus, vermutlich aus dem zweiten Grunde.

Auch bei Mc Lennans diffusen Fluoreszenzbanden (etwa 2000 bis 4800 Å.-E.; Fig. 2a) ist eine allgemeine Schwächung die wesentliche Wirkung des Gaszusatzes. Die schwächende Wirkung verschiedener Gase zeigt Unterschiede. Genauer verglichen wurde He—Ne-Gemisch mit N_2. Die Drucke wurden so eingestellt, daß die angeregten Jodmoleküle für beide Fälle die gleiche Stoßzahl pro Sekunde erfuhren. Die schwächende Wirkung des N_2 überwiegt stark, entsprechend der Beobachtung Francks und Woods an der sichtbaren Fluoreszenz. Jedoch ist im Sichtbaren die Empfindlichkeit gegen Schwächung viel größer, z. B. bei 73 mm Stickstoffdruck ist keine Spur der sichtbaren Fluoreszenz mehr erkennbar, während die ultravioletten diffusen Banden noch ganz kräftig erhalten bleiben.

Neben der Schwächung tritt beim Fremddruck eine Verlagerung der Intensität auf zwei bestimmte Bandengruppen ein. Als Gas wurde meist Stickstoff verwendet. Bei 260 mm Druck (besonders gut beobachtet mit einer Mischung Stickstoff-Edelgas) treten aus den Banden einzelne Gruppen auffallend hervor, die von der Schwächung lange nicht so stark betroffen werden, wie die anderen. So hebt sich von einem Gewirr folgende, einfache Bandenreihe ab: 2662, 2671, 2680, 2689, 2698 (?), 2707, 2716, 2723 Å.-E.; möglicher Fehler $\pm$ 1 Å.-E.; die Reihe setzt sich nach kurzen Wellen weiter fort. Diese bei höherem Druck bevorzugten Banden lassen einige Ordnung gerade in diesem sonst unübersichtlichen Teil des Spektrums erkennen. Von

diesen Banden, ebenso von der intensiven Gruppe um 3250, sind sogar noch bei Atmosphärendruck Spuren erkennbar.

Noch viel auffallender ist bei erhöhtem Druck die Bevorzugung des langwelligen Endes der diffusen Banden. Dies Ende scheint sich umzuformen in das von Wood und von Steubing entdeckte Band bei 4800. Mc Lennans diffuse Banden haben zum langwelligen Ende eine schwache, schmale Gruppe unterhalb 4800[1]) (Fig. 1a; Platte sensibilisiert mit Pinaflavol; die intensiven Linien gehören dem zerstreuten Licht der Hg-Lampe an). Durch Zusatz z. B. von 15 mm N_2 und mehr steigt die Intensität dieser letzten Gruppe stark an, so daß bei 4800 ein schroffer Abfall nach langen Wellen entsteht (Fig. 1 b, c). Bei weiter zunehmendem Druck bleiben diese und die anschließenden blauen und violetten Banden mit gleichmäßiger Schwächung erhalten, werden aber verwaschen. Immer noch, auch bei 760 mm Druck, bleiben in dem so entstehenden Band trotz Verwaschung auffallende Bandengruppen erkennbar, vor allem eine Gruppe bei 4300 (Fig. 1 c; die Belichtungsdauer war für alle Aufnahmen der Fig. 1 die gleiche). So entsteht bei Druckzunahme aus dem langwelligen Ende von Mc Lennans diffusen Banden lediglich durch Intensitätsänderung und Verwaschung ein anscheinend kontinuierliches Fluoreszenzspektrum unterhalb 4800 mit übergelagerten Bandengruppen (Fig. 1 c), das ganz Gerlachs Beschreibung des elektrisch angeregten Spektrums entspricht. Die Figur läßt eine Besonderheit dieser blauvioletten Fluoreszenzbanden erkennen: ihre Intensität — abgesehen von einzelnen Gruppen — ist ohne Zusatzdruck bereits voll vorhanden; sie wird auch durch hohen Druck nur wenig herabgesetzt. Edelgaszusatz von 85 mm bewirkt sogar eine für subjektive Beobachtung ohne weiteres erkennbare Verstärkung der blauen Fluoreszenz, analog offenbar der von Franck und Wood bei He-Zusatz beobachteten Bevorzugung des langwelligen Endes der grün-gelb-roten Jodfluoreszenz.

Über den Elementarvorgang ist früher nachgewiesen, daß die durch Absorption von 1849 angeregten Jodmoleküle die diffusen Banden in einem Vorgang emittieren, der sich nicht einfach nach der Bandentheorie durch Änderung von Elektronenbahn, Kernschwingung und Rotation beschreiben läßt. Daß diese Banden — wiederum abgesehen von einzelnen Gruppen — ohne Störungen durch Stöße zweiter

[1]) Diese Banden, aufgenommen ohne Zusatzdruck zum Jod mit einem Prismenspektrographen, zeigen nach Fig. 1a folgende Maxima mit ungefährer Angabe der Intensität: 4713 (1), 4660 (1), 4596 (10), 4541 (5), 4489 (10), 4290 (10), 4253 (10), 4217 (10); möglicher Fehler ± 2 Å.-E.

Art zustande kommen, folgt aus der Beobachtung, daß bei einem Druck von 0,2 mm, bei dem in der grün-gelb-roten Fluoreszenz keine Spur von „verbotenen" Linien erscheint, die diffusen Banden mit voller Intensität auftreten; dies Ergebnis wurde für die blauvioletten Banden durch folgenden Versuch nachgeprüft: Auch bei niederem Dampfdruck, 0,01 mm, bei dem Stöße erst recht keine Rolle spielen können, sind die Banden, wenn auch natürlich schwächer, erkennbar. Da das kontinuierliche Spektrum unterhalb 4800 nur als modifizierte Erscheinungsform der diffusen Banden aufzufassen ist, die durch Druck nicht etwa erst zustande gebracht, sondern lediglich verwaschen werden, so ist es dem gleichen Elementarvorgang zuzuschreiben, also Quantenübergängen, die durch Druck nicht hervorgerufen, sondern lediglich irgendwie modifiziert werden. Daß hier

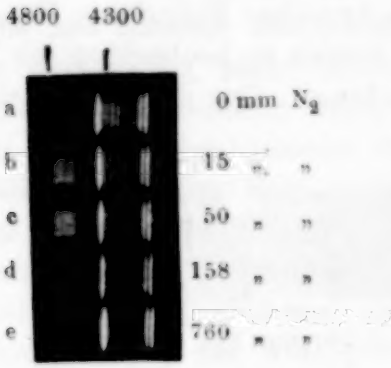


Fig. 1. Blau-violette Jodbanden (positiv).

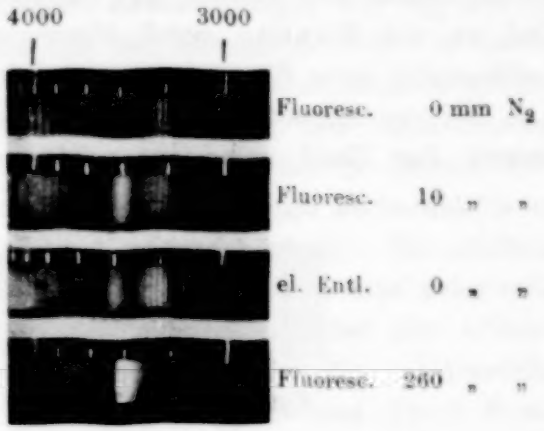


Fig. 2. Entstehung des Jodbandes bei 3460 (positiv).

selbst bei Stickstoff von Atmosphärendruck noch Fluoreszenz auftritt, spricht für das Auftreten angeregter Zustände, die vermöge der Anordnung ihrer Elektronenbahnen gegen Stöße zweiter Art weniger empfindlich sind. Der Vorgang mag wohl einen Übergang bilden zur Fluoreszenz der komplizierteren Moleküle, die im festen Körper oder in Lösung trotz zahlreicher Zusammenstöße strahlen.

Daß die gleichmäßige Reihe von Mc Lennans diffusen Fluoreszenzbanden in ihren Teilen so ungleichmäßig der Auslöschung durch Stöße zweiter Art ausgesetzt ist, läßt erkennen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit durch Stöße zweiter Art von anderen Faktoren abhängt als die Übergangswahrscheinlichkeit durch Strahlung. Für die Empfindlichkeit gegen Stöße mag vor allem die von außen zugängliche Lage der Elektronenbahnen bestimmend sein. Die hier beobachtete Unempfindlichkeit wird im optischen Spektrum wohl nur bei Molekülen, nicht bei Atomen vorkommen.

b) Das Auftreten neuer Spektren. Von größerem Interesse für die Erkenntnis der Elementarvorgänge ist das Auftreten neuer Spektren in der Jodfluoreszenz. Wird dem Joddampf, dessen Druck Zimmertemperatur entspricht, irgend ein Fremdgas, Edelgas, N_2, H_2, O_2, CO_2, von mehreren Millimetern oder wenigen Zentimetern Druck beigemischt, so erscheint neben dem bisherigen, an Intensität verminderten Spektrum das kontinuierliche Band mit der langwelligen Grenze 3460, das Konen[1]) entdeckte und das nach Gerlach und Gromann[2]) in der elektrischen Entladung bei starker Erhitzung alle anderen Jodspektren weit überstrahlt. Fig. 2a zeigt die von Mc Lennan entdeckten diffusen Fluoreszenzbanden des Joddampfes ohne Zusatzgas, angeregt mit dem Al-Funken, Fig. 2b das gleiche mit einem Zusatz von 10 mm N_2; das Band bei 3460 tritt kräftig hervor. Daß es mit Konens Band übereinstimmt, zeigt das Spektrum des Joddampfes ohne Zusatz, angeregt mit elektrischer Entladung, Fig. 2c.

Bei zunehmendem Fremddruck, am besten zu beobachten mit N_2, ändert das Band seine Intensitätsverteilung. Das Maximum rückt

Fig. 3. Band bei 3460 ($J_2 + 260$ mm N_2).

näher an die langwellige Kante heran. Vor allem wird allmählich eine Aufspaltung des Bandes in eine lange Reihe von Einzelbanden erkennbar (Fig. 2d, Vergrößerung Fig. 3; neben den Banden sind Linien des Aluminiumfunkens erkennbar. Die großen Intensitätsunterschiede lassen in der einzelnen Aufnahme nur ein kurzes Stück der langen Bandenreihe unterscheiden). Mit einer Resonanzlinienserie hat die Erscheinung nichts zu tun, denn die Lage der Banden ist unabhängig von der genauen Lage der zur Anregung dienenden Spektrallinie; z. B. ergeben sich ganz die gleichen Banden bei Anregung durch Al 1854 bis 1862 oder Sn 1900 oder Hg 1849, diese Linie mit gekühlter oder nicht gekühlter Lampe, d. h. 1849 als scharfe oder stark verbreitete Linie. Auch die große Dispersion eines Spektrographen mit drei Uviolprismen, mit dem allerdings nur der intensivste Teil aufzunehmen war, zeigt keine Auflösung der Banden in Einzellinien. Bei 32 mm N_2-Druck wird die Reihe gesonderter Banden

[1]) H. Konen, Ann. d. Phys. **65**, 257, 1898.
[2]) W. Gerlach und F. Gromann, ZS. f. Phys. **18**, 239—248, 1923.

eben erkennbar, bei 70 mm deutlich; bei höheren N_2-Drucken, bis Atmosphärendruck und darüber, bleibt die Deutlichkeit dieser Aufspaltung und auch die Intensität der Bandenreihe voll erhalten. Hier liegt also eine Fluoreszenzerscheinung vor, die im Gegensatz zu sonstigen Erfahrungen durch Druck nicht ausgelöscht oder geschwächt wird[1]), sondern hervorgerufen. Ihre Intensität, abgeschätzt nach der Belichtungsdauer, übersteigt erheblich die Intensität der ohne Fremddruck beobachteten ultravioletten Jodfluoreszenz.

Bei Erhitzung der Mischung Joddampf–Stickstoff werden die Einzelbanden dieses Fluoreszenzspektrums verwaschen; ihre Lage ändert sich nicht bemerkbar.

Die Wirkungen verschiedener Fremdgase weichen etwas voneinander ab. H_2 zeigt etwa dieselben Erscheinungen wie N_2, nur mit weit geringerer Intensität, so daß nur der intensivste Teil des Bandes 3460 mit schwach erkennbarer Aufspaltung in Einzelbanden auftritt. Da Bestrahlung einer Mischung von J_2 und H_2 mit ultraviolettem Licht zur JH-Bildung führt, ist es verständlich, daß in diesem Falle nur ein sehr viel kleinerer Bruchteil der angeregten Jodmoleküle zur Ausstrahlung des Bandes 3460 zur Verfügung steht. Beimischung von O_2 führt für Drucke von wenigen Zentimetern zum schwachen Auftreten des Jodbandes 3460. Jedoch verschwindet für höheren O_2-Druck, z. B. 260 mm, das Band wieder vollständig. Vermutlich rührt dies von der Absorption des erregenden Lichtes durch Sauerstoff her; wie E. Schmidt[2]) nachwies, absorbiert reiner Sauerstoff unterhalb 1900 Å.-E. noch viel lückenloser als Luft. Beimischung von He–Ne-Gemisch bringt das Band 3460 zum Vorschein; jedoch ist die Intensitätsverschiebung zum langwelligen Ende nicht so ausgeprägt wie für N_2 und die Aufspaltung in Einzelbanden nur am kurzwelligen, lichtschwachen Ende in der Gegend 3050 erkennbar. Auch CO_2 läßt das Jodband 3460 bei allen Drucken hervortreten, aber nicht kräftig, so daß nur der hellste Teil photographiert werden kann, an dem in diesem Falle keine Aufspaltung zu erkennen ist.

Daß die Reihe von Einzelbanden dem Jodmolekül selbst angehört, folgt aus einem Versuch mit He–Ne-Gemisch. In das unter Erhitzung hoch evakuierte Quarzrohr wurde reines Jod sublimiert

---

[1]) Die von Steubing (Ann. d. Phys. **33**, 553—584, 1910) im Spektrum der Hg-Lampe beobachteten Sauerstoffbanden sind nach E. Schmidt (Göttinger Dissertation, noch nicht erschienen) nicht als Fluoreszenz der Luft, angeregt durch 1849, aufzufassen, sondern als Absorptionsbanden der Luft auf dem Hintergrund des an 1849 anschließenden kontinuierlichen Spektrums. Vgl. auch P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 2. Aufl., Berlin 1923, S. 71.

[2]) E. Schmidt, Diss. Göttingen, noch nicht erschienen.

und He–Ne-Gemisch von 260 mm Druck „spektralrein“ eingefüllt. Eine Jodverbindung kann hierbei nicht auftreten, vor allem nicht bei Anregung mit der Energie 6,7 Volt, die kein Edelgas anregen kann. Auch ist die große Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen, die das Spektrum der elektrischen Entladung auszeichnet, im Fluoreszenzversuch nicht zu erwarten. Die Auflösung in Einzelbanden, die allerdings in diesem Versuch nur am kurzwelligen Ende erkennbar sind, beweist ihre Zugehörigkeit zum Jodmolekül. Am deutlichsten spricht hierfür, daß die Zugehörigkeit des kontinuierlichen Bandes 3460 zum reinen Jod durch Gerlach und Gromann bewiesen ist. Ihr Versuch wurde durch Untersuchung des Spektrums von reinstem Joddampf, angeregt mit elektrischer Entladung, bestätigt. Die Reihe der Einzelbanden kann aber nur als veränderte Form des kontinuierlichen Bandes aufgefaßt werden; denn in beiden Erscheinungen gehen alle Einzelheiten (langwellige Grenze, Intensitätsmaximum, schroffer Abfall nach langen Wellen, langsamer Abfall nach kurzen Wellen) völlig Hand in Hand. Deshalb kann unmöglich die Bandenreihe einem ganz anderen Molekül, etwa JH, zugeschrieben werden.

Die Aufspaltung in Einzelbanden bei Fremddruck scheint nicht auf Fluoreszenzanregung beschränkt zu sein, vielmehr auch bei elektrischer Anregung aufzutreten; jedoch ist diese Beobachtung dadurch erschwert, daß bei den hohen Drucken, bei denen die Aufspaltung erst recht deutlich wird, elektrische Entladung sich nicht mehr erzwingen läßt.

Zur Wellenlängenmessung der Reihe von Einzelbanden mußten wegen der großen Intensitätsunterschiede Aufnahmen verschiedener Belichtungszeit herangezogen werden, teils unter Stickstoffzusatz ausgeführt, teils unter Zusatz einer Mischung Stickstoff-Edelgas. So läßt sich die folgende Reihe von 44 Einzelbanden messen: 3455, 3449, 3443, 3436, 3429, 3421, 3412, 3403, 3393, 3383, 3372, 3361, 3350, 3339, 3328, 3317, 3307, 3296, 3285, 3274, 3263, 3253, 3243, 3232, 3222, 3212, 3202, 3192, 3181, 3172, 3162, 3153, 3143, — , — , 3115, 3105, 3096, 3087, 3078, 3070, 3061, 3053, 3044; möglicher Fehler $\pm$ 1 Å.-E., für die letzten Banden der Reihe etwas größer. Die Fehlstellen bezeichnen Banden, die durch Hg-Linien verdeckt sind. Auffallend schwach erscheint die Bande 3443. Die Intensität hat an den Banden 3429 — 3421 ein ausgeprägtes Maximum; nach langen Wellen folgt ein sehr rascher Intensitätsabfall, nach kurzen Wellen ein langsamer Abfall und Übergang in ein kontinuierliches Spektrum, in dem die letzten kurzwelligen Banden verschwimmen; anzunehmen ist deshalb, daß sich die Reihe nach kurzen Wellen noch weiter fortsetzt.

Der Abstand benachbarter Banden, gemessen in cm^{-1}, der unten als Maß von Kernschwingungsquanten gedeutet wird, ist in Fig. 4 in Abhängigkeit von der Zahl der Kernschwingungsquanten aufgetragen. Diese Zählung beginnt willkürlich mit der gemessenen Bande kleinster Wellenlänge. Auffallend ist die Abnahme des Abstandes am langwelligen Ende.

Im gleichen Spektralbereich fanden Wood und Meyer[1]) in einer Joddampf–Stickstoffmischung ein Spektrum, das sie als Fluoreszenz, angeregt durch „Ultra-Schumannstrahlen", deuteten. Auch sie beobachteten eine Anzahl scharf definierter Banden, jedoch mit anderen Wellenlängen als die oben angegebenen. Statt Fluoreszenzanregung könnte bei ihrem Versuch, in dem die Fluoreszenz in der Nachbarschaft eines kondensierten Funkens photographiert wurde, auch Anregung durch Elektronenstoß vom Funken her eine Rolle gespielt haben. Daß sie einen wesentlich anderen Vorgang vor sich hatten, als die oben beschriebene Fluoreszenz, muß aus dem Unterschied der Wellenlängen, die bei Wood und Meyer keine regelmäßige Reihe darstellen, geschlossen werden.

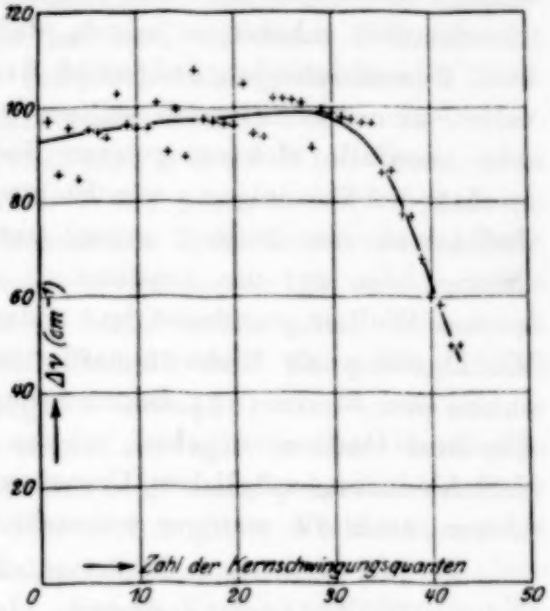


Fig. 4. Band bei 3460.

Von einem weiteren Spektrum, einem Band bei 5100 Å.-E., das durch Stickstoffzusatz zum fluoreszierenden Joddampf entsteht, wird im IV. Abschnitt die Rede sein.

Die hier dargestellten Beobachtungen sollen in den folgenden Abschnitten zur Deutung der Elementarvorgänge verwendet werden.

II. Das Elektronenaffinitätsspektrum des Jodatoms.

Beobachtungen von Gerlach und Gromann[2]) legen die Auffassung nahe, daß das kontinuierliche Band mit der langwelligen Grenze 3460 Å.-E. der Elektronenaffinität des Jodatoms zuzuschreiben

[1]) R. W. Wood und C. F. Meyer, Phil. Mag. **30**, 454, 1915.
[2]) W. Gerlach und F. Gromann, ZS. f. Phys. **18**, 239, 1923.

ist. Eine solche Strahlung sollte nach Franck[1]) bei der Anlagerung von Elektronen an neutrale Jodatome auftreten, ebenso wie ein Linienspektrum mit dem an die Hauptserie anschließenden kontinuierlichen Band durch die Anlagerung von Elektronen an ionisierte Atome zustande kommt. Unerwartet ist, daß in den hier beschriebenen Versuchen dies kontinuierliche Band bei 3460 durch Beimischung von Edelgas zum Joddampf auch in Fluoreszenz hervorgerufen wird. Denn in diesem Fall werden wir zwar Jodatome zu erwarten haben infolge der Dissoziation angeregter Moleküle durch Stöße zweiter Art. Unerklärlich scheint es jedoch, daß durch Beimischung von Edelgas zum fluoreszierenden Joddampf freie Elektronen auftreten. Und selbst wenn sie auftreten sollten, würden sie zum größten Teil von den ebenfalls elektronegativen Jodmolekülen weggefangen werden, so daß die Vereinigung von Elektronen mit den spärlich vorhandenen Jodatomen nur äußerst selten stattfinden könnte. Ein anderes Bedenken, das auf die Ausdehnung des kontinuierlichen Bandes nach kurzen Wellen gegründet ist, äußerte früher bereits Franck gegen die Deutung als Elektronenaffinitätsspektrum. Da andererseits Gerlachs und Gromanns Beobachtungen eine große Wahrscheinlichkeit für diese Deutung ergeben, müssen am fluoreszierenden Joddampf die verschiedenen, möglichen Ursachen für die Entstehung freier Elektronen, auch die weniger wahrscheinlichen, nachgeprüft werden.

a) Das Elektronenaffinitätsspektrum könnte durch eine unbeabsichtigt im Joddampf induzierte elektrische Entladung entstehen. In der Tat entsteht das Band bei 3460 immer — auch ohne Anwesenheit von Edelgas —, wenn die Strombahn des Al-Funkens parallel und nahe dem ungeschützten Quarzrohr verläuft. In den beschriebenen Versuchen mit Edelgas wurde diese Fehlerquelle ausgeschaltet, dadurch, daß an Stelle des Funkens eine Gleichstromquecksilberlampe als Lichtquelle diente, in der keine Schwingungen auftraten. Daß das Jodspektrum mit dem Band 3460 durch Einstrahlung erregt wird und nicht durch elektrische Induktion, wurde außerdem dadurch nachgewiesen, daß bei Abblenden des primären Lichtes das ganze Spektrum, auch 3460, verschwand.

b) Freie Elektronen könnten durch lichtelektrischen Effekt am Quarz oder an den Jodmolekülen entstehen, wenn wesentlich kürzere Wellen als 1849 von der Lampe oder vom Funken in das dicht daneben stehende Quarzrohr mit Joddampf dringen. Während λ 1849

[1]) J. Franck, ZS. f. Phys. **5**, 428, 1921; vgl. auch K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 714—722, 1919.

einer Spannung von 6,7 Volt entspricht, müßten es kürzere Wellen als 1550 sein, entsprechend der niedrigsten Ionisierungsstufe von 8,0 Volt des Jods, vermutlich des Jodatoms[1]). Hierfür sind Luft und Quarz nicht mehr durchlässig. Insbesondere müßte der Effekt verschwinden, wenn der Funken nicht mehr dicht neben das Quarzrohr gestellt, sondern durch einen Monochromator, also über eine längere Luftstrecke, in das Quarzrohr abgebildet wird; denn Mc Lennans[2]) Aufnahmen mit dem Vakuumspektrographen lassen erkennen, daß das Spektrum des Al-Funkens in Luft hinter dem hellen Dublett 1854 — 1862 völlig abreißt. Jedoch zeigt der unten erwähnte Versuch mit zwischengesetztem Monochromator keine Schwächung des Bandes 3460. Deshalb liegt lichtelektrischer Effekt durch kürzere Wellen nicht vor.

c) Trotzdem bleibt denkbar, daß bereits λ 1849 am Quarz trotz seiner guten Durchlässigkeit für diese Welle oder am Joddampf durch Absorption in mehreren Stufen lichtelektrisch Elektronen auslöst. Dann müßte das gleiche Affinitätsspektrum des Atoms erregt werden, wenn Atome auf anderem Wege als durch Stöße zweiter Art, etwa durch thermische Dissoziation, entstehen. Deshalb wird diese Möglichkeit durch folgenden Versuch widerlegt: Joddampf ohne Edelgas, im Quarzrohr durch Gasflammen hoch erhitzt, also teilweise dissoziiert, zeigt bei Bestrahlung mit 1849 keine Spur des fraglichen Spektrums bei 3460. Gegen diesen Versuch bleibt der Einwand möglich: Vielleicht werden sonst doch an der Quarzwand Elektronen frei gemacht durch einen lichtelektrischen Effekt, der nur in diesem Versuch infolge der Erhitzung verschwindet. Dann müßte aber auch im Joddampf mit Edelgas das Elektronenaffinitätsspektrum durch Erhitzung unterdrückt werden. Ein Versuch zeigt, daß dies nicht der Fall ist, und widerlegt damit den Einwand. Gegen den Einwand spricht außerdem, daß auch sonst niemals die Beseitigung des lichtelektrischen Effektes durch Erhitzung beobachtet ist[3]).

Zur Prüfung dieser Möglichkeit (Entstehung von Elektronen durch lichtelektrischen Effekt) dient noch ein weiterer Versuch. Ein lichtelektrischer Effekt der Linie 1849 am Quarz oder am Joddampf könnte bestenfalls nur sehr klein sein. Deshalb müßte der Effekt erheblich anwachsen — und mit ihm die Intensität des Elektronenaffinitätsspektrums —, wenn durch Einführung einer Silberkathode, die auch bereits auf die helle Hg-Linie 2536 lichtelektrisch anspricht, die

[1]) Smyth und Compton fanden die Ionisierungsspannungen 8,0 und stärker ausgeprägt 9,4 Volt. Phys. Rev. **16**, 501, 1920.

[2]) J. C. Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. (A) **95**, Taf. 8, Fig. 6, 1919.

[3]) Handb. d. Radiologie III, S. 375.

Zahl der Elektronen stark vermehrt wird [1]). Silberelektroden wurden eingeschmolzen; eine Spannung von 16 Volt führte die Elektronen durch den Beobachtungsraum. Aufnahme der Fluoreszenz zeigte keine Verstärkung des Bandes bei 3460. Auch diese Beobachtung spricht also gegen die Entstehung der Elektronen durch lichtelektrischen Effekt.

d) Trotzdem bleibt für die Entstehung freier Elektronen noch folgende Möglichkeit: Es ist nicht unwahrscheinlich, daß hoch angeregte Jodmoleküle durch Stöße zweiter Art in Ionen J^+ und J^- dissoziiert werden [2]). Für diesen Dissoziationsvorgang ist die Energie erforderlich: gewöhnliche Dissoziationsarbeit (1,4 Volt) + Ionisierungsarbeit des Atoms (8,0 Volt) — Elektronenaffinität des Atoms (3,6 Volt) $\sim$ 5,8 Volt. Der genügende Energiebetrag ist im Jodmolekül bei Anregung durch λ 1849 (6,7 Volt) vorhanden. Dann könnte folgender Vorgang eintreten: Den Ionen J^- könnte durch Licht jeder Wellenlänge unterhalb 3460 (entsprechend der Elektronenaffinität 3,6 Volt) ein Elektron entrissen werden, ebenso wie neutrale Atome durch alles Licht jenseits der Grenze der Hauptserie zu ionisieren sind. So können neutrale Atome und freie Elektronen entstehen und bei ihrer Rekombination das Elektronenaffinitätsspektrum emittieren. Ganz abgesehen davon, daß diese Rekombination wohl ein allzu seltener Vorgang wäre, wird diese Möglichkeit durch folgenden Versuch widerlegt: Während zur Fluoreszenzerregung nur die kürzesten Wellenlängen (etwa unterhalb 1950) beitragen, müßten alle Wellenlängen unterhalb 3460 das Ion J^- ionisieren [3]). Deshalb müßte sich dieser Ionisationsvorgang — und damit auch die Intensität des Elektronenaffinitätsspektrums relativ zur anderen Fluoreszenz — stark herabdrücken lassen, dadurch, daß aus dem primären Licht alle Wellenlängen außer den zur Fluoreszenzerregung notwendigen (z. B. 1854—62 des Al-Funkens) abgeblendet werden. Die Ausführung geschah mit einem besonders lichtstarken Monochromator (Al-Funken, Flußspatprisma, Quarzlinsen f:1,6), der das Dublett 1854—62 durchließ, jedoch den an 3460 anschließenden Bereich abblendete. Die Aufnahme zeigte das Band bei 3460 in unverminderter Stärke, verglichen

[1]) Silber wurde gewählt, weil auch das unvermeidlich entstehende AgJ lichtelektrischen Effekt zeigt (G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 718, 1898).

[2]) Über den entsprechenden Dissoziationsvorgang am Wasserstoffmolekül vgl. J. Franck, Phys. ZS. **22**, 469, 1921. Herrn Franck verdanke ich neben zahlreichen Ratschlägen den Hinweis auf diese Möglichkeit, den Ausgangspunkt der späteren Überlegungen.

[3]) Die stärkste Wirkung hätten voraussichtlich die nächst kürzeren Wellen, wie aus der Intensitätsverteilung des an die Grenze der Hauptserie anschließenden Spektrums zu schließen ist. Ihre Abblendung bewirkte der Monochromator am vollständigsten.

mit der benachbarten Jodfluoreszenz. Daraus folgt, daß auch die letzte Annahme nicht dazu führen kann, die Deutung des Bandes bei 3460 als Elektronenaffinitätsspektrum aufrecht zu erhalten. Diese Deutung scheint demnach mit dem Auftreten des Bandes in Fluoreszenz nicht vereinbar zu sein.

Gegen diese Deutung sprechen noch zwei weitere Beobachtungen. Nach den Aufnahmen von Gerlach und Gromann (Fig. 3 der angegebenen Arbeit) ist im elektrisch erregten Joddampf die Lage des Intensitätsmaximums in weiten Grenzen von der Temperatur unabhängig. Aus ihrem Abstand von der Kante ergibt sich die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der angelagerten Elektronen zu 1:20 Volt, also nur wenig größer, als der Wärmebewegung bei Zimmertemperatur entspricht. Für die Elektronen sollten demgegenüber weit höhere Geschwindigkeiten durch das elektrische Feld auftreten: Insbesondere ist eine Konstanz der häufigsten Elektronengeschwindigkeit auf diesem niedrigen Wert beim Übergang vom zweiatomigen Gas zum einatomigen, also bei wesentlich veränderten elektrischen Verhältnissen (veränderte Anregungs- und Ionisierungsspannung des Gases), nicht zu erwarten. Ein weiterer Widerspruch, wohl der wesentlichste, gegen die Deutung als Elektronenaffinitätsspektrum liegt schließlich darin, daß das kontinuierliche Band unter gewissen Bedingungen in eine Bandenreihe zerfällt (vgl. S. 142).

Das Ausbleiben eines Elektronenaffinitätsspektrums mag damit zusammenhängen, daß das System Elektron + neutrales Atom im Gegensatz zum System Elektron + positives Ion kein elektrisches Moment besitzt [1]).

III. Das Ionenvereinigungsspektrum.

Durch welchen Elementarvorgang entsteht die Ausstrahlung des Bandes bei 3460? Die Bedeutung dieses Vorgangs geht aus der großen Intensität hervor, mit der dies Band unter verschiedenen Bedingungen alle anderen Jodspektren überstrahlt. Im folgenden soll die Wahrscheinlichkeit der Annahme nachgewiesen werden, daß dies Band bei Vereinigung der Ionen J^+ und J^- entsteht. Interesse besitzt ein solcher Nachweis vielleicht dadurch, daß dies der einzige Fall zu sein scheint, in dem bisher auf der Grundlage der neuen Atomtheorie der Nachweis eines Vereinigungsspektrums entgegengesetzter Ionen möglich ist.

---

[1]) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 706, sowie K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 718, Anm. 1, 1919.

Gerlach und Gromann zeigten, daß das Band bei nahezu vollständiger Dissoziation des Joddampfes (Erhitzung auf 1050° C) alle anderen Jodemissionen stark überstrahlt. Daraus folgt, daß das Vorhandensein von Atomen notwendig ist, d. h. daß Anfangszustand oder Endzustand der Emission oder beide dem Atom angehören. Hierzu paßt gut die Beobachtung, daß in Fluoreszenz erst durch die Beimischung eines Gases von einigen Millimetern Druck das fragliche Band auftritt, also erst unter Bedingungen, bei denen nach Franck Dissoziation durch Stöße zweiter Art zu erwarten ist.

Daß andererseits der Anfangszustand oder Endzustand dem Molekül angehört, schließen wir daraus, daß das Band sich unter Umständen in eine lange Reihe nahe benachbarter, etwa äquidistanter Banden auflöst (vgl. S. 142). Die Erfahrung zeigt, daß eine solche Bandenreihe niemals im Atomspektrum, regelmäßig dagegen im Molekülspektrum auftritt. Die Bandentheorie weist nach, daß benachbarte Banden sich durch die Zahl der im Molekül aufgespeicherten Kernschwingungsquanten unterscheiden. Aus dem Bandenabstand ergibt sich das Kernschwingungsquant zu $\Delta\nu \simeq 95\,\mathrm{cm}^{-1}$, also etwa halb so groß wie das Kernschwingungsquant des Jodmoleküls im Normalzustand ($217\,\mathrm{cm}^{-1}$). Der kleinere Wert deutet auf eine loser gebundene, also angeregte Form des Jodmoleküls hin.

Das Band wird also emittiert entweder bei der Bildung des Jodmoleküls aus Atomen (Wiedervereinigungleuchten) oder umgekehrt bei Zerstörung der Molekülbindung (Zerfallsleuchten). Welche dieser Möglichkeiten liegt vor? Mit der Annahme des Zerfallsleuchtens ist das Auftreten der langen Reihe von Kernschwingungsquanten schwer vereinbar. Denn die monochromatische Bestrahlung stellt nach der Bandentheorie einen angeregten Zustand mit einer ganz bestimmten Kernschwingung her. Wenn ausgehend von diesem Zustand die fragliche Bandenreihe ausgestrahlt würde — etwa durch Molekülzerfall infolge von Stößen zweiter Art —, so wäre das Auftreten der vollständigen Reihe von Kernschwingungsquanten mit stetig verteilter Intensität nicht verständlich. Das Band ist also als Wiedervereinigungsleuchten aufzufassen. (Ein weiterer Beweisgrund hierfür S. 152.) Dieser Annahme widerspricht nicht das Auftreten bei hoher Erhitzung, bei der nur die eben gebildeten Moleküle durch thermischen Zusammenstoß so schnell wieder zerstört werden, daß in jedem Augenblick nur ein sehr geringer Prozentsatz von Molekülen vorhanden ist.

Für diese Wiedervereinigung bestehen vier Möglichkeiten: $J + J$, $J^* + J^-$, $J^* + J$, $J^- + J$. Moleküle J_3 kommen bei Gerlachs hohen Temperaturen nicht in Frage. Die Möglichkeit für das Auftreten der

Ionen J^+ und J^- durch Dissoziation des hoch angeregten Moleküls ist oben (S. 148) durch Energiebetrachtung nachgewiesen. Welcher dieser Fälle liegt bei Ausstrahlung des Bandes 3460 vor?

Die Verbindung neutraler Atome $J + J$ tritt anschließend an die thermische Dissoziation schon bei Erhitzung des Joddampfes ein; weil hierbei das Spektrum ausbleibt, kommt dieser Vorgang nicht in Frage. Außerdem reicht die hierbei frei werdende Dissoziationsarbeit 1,4 Volt nicht zur Emission von 3460 hin.

Der Vorgang $J^+ + J \to J_2^+$ kommt ebenfalls für Ausstrahlung nicht in Frage, da er sogar Energie verbraucht. Denn Compton und Smyth fanden mit Elektronenstoß als die Ionisierungsstufe des Moleküls, die den geringsten Energiebetrag verbraucht, den Vorgang $J_2 \to J + J^+ + \varepsilon$; d. h. daß das Atompaar $J^+ + J$ mit geringerem Energieaufwand herzustellen ist als das Molekülion J_2^+. Deshalb wird der Vorgang $J^+ + J \to J_2^+$ sogar Energie verbrauchen; er kann also nicht unter Ausstrahlung vor sich gehen.

Für den Vorgang $J^- + J \to J_2^-$ ergibt sich die frei werdende Energie zu $E_m - E_a' + 1{,}4$ Volt (E_m = Elektronenaffinität des Moleküls, E_a = derjenigen des Atoms = 3,6 Volt nach der Bornschen Gittertheorie). Da die ausgestrahlte Energie 3,6 Volt beträgt, müßte $E_m = 5{,}8$ Volt sein. Ein so hoher Wert, weit größer als E_a, kommt wohl nicht in Frage; damit würde das Jodmolekül sein überzähliges Elektron fester halten, als z. B. irgend ein Alkaliatom sein Serienelektron. Deshalb ist auch die Verbindung $J^- + J$ ausgeschlossen[1]).

Übrig bleibt nur der Vorgang $J^+ + J^-$. Ihm ist deshalb die Ausstrahlung des Bandes 3460 zuzuschreiben. Seine Energie 5,8 Volt ist hierfür mehr als hinreichend. Daraus folgt, daß der Übergang nicht in einem einzigen Sprung zum Normalzustand des Moleküls J_2 führt. Hierzu stimmt die oben (S. 150) aus dem Zahlenwert des Kernschwingungsquants abgelesene Tatsache, daß der Endzustand der Ausstrahlung ein angeregter Molekülzustand ist.

Für den Verlauf der Molekülbildung ist also anzunehmen, daß die Elektronenanordnung beim Zusammenprall der Ionen in einen stabileren, aber immer noch angeregten Zustand des Moleküls J_2 übergeht. Das ist verständlich, da man nach dem Korrespondenzprinzip wohl vermuten kann, daß der unmittelbare Sprung vom heteropolaren Ionenpaar J^+ und J^- zum homöopolaren Normalzustand des Moleküls

---

[1]) Die Unmöglichkeit des Vorganges $J^- + J \to J_2^-$ ist in Übereinstimmung mit der Schlußweise von Fajans (Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 724, 1919).

J_2, also zu einer völlig anderen Klasse von Elektronenbahnen, ausgeschlossen ist. Dieser unmittelbare Übergang würde, entsprechend der frei werdenden Arbeit von 5,8 Volt, einer Strahlung in der Gegend 2140 entsprechen. Dort wird kein entsprechendes Spektrum beobachtet. Wodurch entsteht die im Spektrum beobachtete Bandenreihe? Der Energievorrat des Ionenpaares bleibt im entstehenden Molekül zum Teil erhalten als Energie von Elektronenanordnung, Kernschwingung und Rotation. Je nachdem hierbei Moleküle entstehen mit mehr oder weniger Kernschwingungs- und Rotationsquanten, verbrauchen sie bei ihrer Bildung mehr oder weniger vom Energievorrat des Ionenpaares. Ausgestrahlt wird der Rest. So kommt die im Spektrum sichtbare Reihe der Kernschwingungsquanten zustande. Nach dieser Auffassung entsteht das langwellige Ende des Bandes bei der Bildung von Molekülen mit starker Kernschwingung. Dies wird dadurch bestätigt, daß dort der Abstand der Einzelbanden voneinander auffallend sinkt, während er vorher annähernd konstant ist (95 cm^{-1}; vgl. Fig. 4, S. 145). Das Sinken ist für starke Kernschwingung zu erwarten, bei der die Gesetzmäßigkeit der harmonischen Bindung ihre Gültigkeit verliert. Dies scheint bisher der einzige Fall einer Kugelschwingungsserie zu sein, an dem das starken Schwingungen zugehörige Ende zur Beobachtung gelangt. Daß jedem einzelnen Kernschwingungsquant ein anscheinend kontinuierliches Einzelband entspricht, rührt von den viel kleineren, nicht auflösbaren Rotationsquanten her. Außerdem ist für jede einzelne der so entstehenden Linien ein kontinuierlicher Fortsatz nach kurzen Wellen zu erwarten, herrührend von der kinetischen Energie der Ionen vor ihrer Vereinigung. Die große Intensität des langwelligen Endes sagt aus, daß die Vereinigung der Ionen mit Vorliebe zu einem Molekül mit starker Kernschwingung führt.

Daß wir aus dem Sinken des Kernschwingungsquants das langwellige Ende der Reihe den Molekülen mit starker Kernschwingung zuordnen, bestätigt, wie gezeigt, die Hypothese des Vereinigungsleuchtens, ist dagegen für ein Zerfallsleuchten angeregter Moleküle nicht zu erwarten.

Zugleich erklärt die Annahme des Ionenvereinigungsleuchtens das Auftreten von Fluoreszenz trotz hohen Fremddrucks. Daß hier entgegen anderen Erfahrungen keine Auslöschung durch Stöße zweiter Art eintritt, wird durch die Art des angeregten Zustandes verständlich: Hier wird nicht ein Elektron auf eine höhere Quantenbahn gehoben, sondern statt dessen entstehen zwei voneinander gelöste Ionen. — Zu dieser Deutung des Bandes 3460, nach der zur Anregung der hohe Energiebetrag von 5,8 Volt erforderlich ist, paßt ferner das Ausbleiben

des Bandes im Flammenspektrum, das andere kräftige Banden bis herab zu 3070 zeigt[1]).

Dieser Nachweis eines Ionenvereinigungsspektrums kann nur als Versuch gelten. Er stützt sich teilweise auf andere Ergebnisse, die selbst keine volle Sicherheit besitzen, z. B. die Deutung der am Joddampf gemessenen Ionisierungsspannungen. Größere Wahrscheinlichkeit besitzt wohl der Beginn der Überlegung, nach dem entweder Wiedervereinigung oder Zerfall mit der Strahlung verknüpft ist. — Der Nachweis von Ionen im bestrahlten Gas durch Messung der Leitfähigkeit mißlingt, da hierfür Elektroden eingebaut werden müssen und lichtelektrischer Effekt durch zerstreutes Licht unvermeidlich wird.

Der eben ausgeführte Nachweis bringt keine Angabe darüber, ob die Ionenvereinigung in einem einzigen Elementarvorgang stattfindet oder in Stufen, von denen eine mit Ausstrahlung verbunden ist. Für den mit Ausstrahlung verbundenen Elementarvorgang führt seine völlige Unempfindlichkeit gegen Fremddruck — unabhängig von der Hypothese über die Natur des Vorgangs — zu einem weiteren Schluß: Nach Klein und Rosseland muß auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik die Auslöschung durch Stöße zweiter Art möglich sein für jeden Ausstrahlungsvorgang, dessen angeregter Zustand durch Stoß erster Art hergestellt wird. Deshalb läßt das Fehlen jeder durch Fremddruck bewirkten Auslöschung für das Band bei 3460 den Schluß zu, daß dieser Elementarvorgang nicht durch Stoß erster Art angeregt werden kann. Da jedoch die Versuche mit Fremddruck nur mit geringen Stoßgeschwindigkeiten, nämlich Temperaturgeschwindigkeit, ausgeführt sind, bleibt die Möglichkeit offen, daß Auslöschung bei Geschwindigkeiten von vielen Volt eintritt und daß dementsprechend Anregung möglich wird durch Stöße, deren Energie den errechneten Betrag $h\nu$ weit überschreitet. Die Überlegung bezieht sich auf Molekülstöße, nicht auf Elektronenstöße.

Weshalb das untersuchte Band in Fluoreszenz bei geringem Fremddruck mit demselben kontinuierlichen Aussehen erscheint, wie im elektrischen Strom, dagegen bei hohem Druck sich in eine lange Bandenreihe auflöst, und zwar bei verschiedenen Gasen mit verschiedener Deutlichkeit, läßt sich nur vermuten. Nach unserer Deutung ist zur Dissoziation des Moleküls ein Zusammenstoß während der Verweilzeit erforderlich; wenn wir diese auf 10^{-8} sec schätzen, wird ein solcher Zusammenstoß bereits bei einigen Millimetern Druck wahrscheinlich. Bei dem hohen Druck, bei dem die Banden gut aufgelöst

[1]) Eder u. Valenta, Atlas typischer Spektren, Tafel VI, 8.

sind, ist die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen von der Größenordnung 10^{-9} sec und kleiner. Hierfür ist anzunehmen, daß der Vorgang der Wiedervereinigung, dessen Dauer wir nicht kennen, durch Zusammenstöße mit den Molekülen des fremden Gases gestört wird; solche Störungen mögen die Intensitätsverteilung beeinflussen.

Wenn für das untersuchte Band der angeregte Zustand durch die Trennung in Ionen dargestellt wird, so ist für seine Lebensdauer ein größerer Zeitraum zu erwarten, als in den anderen Fällen, in denen es sich nur um Anregung der Elektronen des Moleküls handelt. Deshalb wurde versucht, ein Nachleuchten mit einem Apparat, ähnlich einem Phosphoroskop, festzustellen. Eine schnell rotierende Kreisscheibe mit gezahntem Rand schirmte periodisch das erregende Licht des Al-Funkens vom Joddampf ab; im Augenblick des Abschirmens wurde dem Fluoreszenzlicht über einen Spiegel durch eine gegenüberliegende Zahnlücke derselben Kreisscheibe der Weg in den Spektrographen freigegeben. In dieser Ausführung gestattet das Phosphoroskop Dauerbelichtung bei hoher Tourenzahl. Jedoch ist die Leuchtdauer des Bandes 3460 mit dieser einfachen Anordnung noch nicht nachweisbar. Die Dauer ist hiernach kleiner als 1 : 7000 sec. Auf dies Ergebnis soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

IV. Photochemilumineszenz.

In der auffallenden Unempfindlichkeit gegen Fremddruck ist mit dem eben behandelten Band bei 3460 eine andere Jodfluoreszenzstrahlung verwandt. In Joddampf mit Stickstoffzusatz entsteht bei Bestrahlung mit dem Al-Funken ein tief grünes Fluoreszenzleuchten [1]). Dies wird nicht in reinem Joddampf oder reinem Stickstoff erregt. Die grüne Färbung der Jodfluoreszenz bildet sich bei einem Stickstoffdruck von wenigen Zentimetern aus, sie bleibt voll erhalten beim Druck von 1 Atm. und darüber. Diese Fluoreszenz verschwindet, sobald Glas oder Kalkspat zwischen Funkenstrecke und Quarzrohr geschaltet wird. Wird statt dessen eine dicke Quarzplatte zwischengeschaltet, so wird sie stark geschwächt. Daraus folgt, daß die äußersten vom Quarz durchgelassenen Linien, die intensiven Al-Linien 1854 — 62, die ja in reinem Joddampf Resonanzstrahlung erregen, auch hier die Anregung bewirken.

Das Spektrum, aufgenommen mit einem Prismenspektrographen, zeigt ein nach beiden Seiten gleichmäßig abschattiertes, kontinuierliches

[1]) Die gleiche Erscheinung ist wohl das blaugrüne Leuchten, das Wood und Meyer (Phil. Mag. **30**, 454, 1915) ohne spektroskopische Zerlegung bei einem ähnlichen Versuch beobachteten.

Band bei 5100 Å.-E. mit einer gesamten Breite von etwa 200 Å.-E. Von dem besprochenen Band bei 3460 zeigt dies grüne Band charakteristische Unterschiede: Es fehlt im reinen Joddampf, auch bei elektrischer Entladung; es fehlt ebenfalls, wenn statt N_2 irgend ein anderes Gas zugesetzt wird, Edelgas, H_2, O_2, CO_2. Demnach kann das Band nicht vom Jod selbst herrühren. Aber es kann auch nicht dem Stickstoffmolekül angehören; im Stickstoffspektrum läßt es sich nicht nachweisen, auch nicht im Spektrum des nachleuchtenden Stickstoffs[1]). Vor allem ist die Möglichkeit, daß N_2-Moleküle durch Stöße zweiter Art von den angeregten Jodmolekülen her angeregt werden und dann diese Banden emittieren, auszuschließen, da N_2 die niedrigste Anregungsenergie 7,5 Volt besitzt, also nicht durch die 6,7 Volt des Jodmoleküls zur Strahlung anzuregen ist. Hiernach muß die Strahlung einem Jodstickstoffmolekül zugeschrieben werden, das sich beim Zusammentreffen eines angeregten Jodmoleküls mit einem Stickstoffmolekül bildet. Darin, daß die Strahlung nicht dem einen oder dem anderen Bestandteil der Mischung angehört, scheint sich diese Chemilumineszenz zu unterscheiden von anderen Fällen, deren Elementarvorgang Franck[2]) erörtert.

Über den mit der Strahlung verbundenen Elementarvorgang sind nur wenige, negative Aussagen möglich. Es kann sich nicht um den Zerfall des angeregten Jodmoleküls in neutrale Atome handeln, die dann mit N_2 reagieren; denn dann müßte das gleiche Spektrum durch Erhitzung an Stelle der Bestrahlung anzuregen sein entgegen der Beobachtung. — Ebensowenig kommt ein Zerfall des Jodmoleküls in Ionen und anschließend deren Reaktion mit N_2 in Frage; denn dann würde mit zunehmendem Stickstoffdruck die Wahrscheinlichkeit dafür wachsen, daß durch diese Reaktion die entstehenden Jodionen vom Stickstoff weggefangen werden; deshalb müßte das Ionenvereinigungsleuchten gleichzeitig geschwächt werden. Die Beobachtung zeigt demgegenüber eine völlig unverminderte Intensität des Ionenvereinigungsspektrums bei einer Zunahme des N_2-Drucks von 110 auf 760 mm. — Vielleicht läßt eine im hiesigen Institut beabsichtigte Untersuchung der chemischen Vorgänge, die an die Anregung des Jodmoleküls anschließen, einen Schluß auf den Elementarvorgang zu.

Gemeinsam ist dieser grünen Jodstickstoffstrahlung mit dem Ionenvereinigungsleuchten die chemische Veränderung des Jodmoleküls, das durch Bestrahlung hoch angeregt ist. Wegen dieser Besonderheit

---

[1]) A. Fowler und R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) 85, 377—388 und Tafel 10, 1911.

[2]) J. Franck, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften II, S. 122, 1923.

des Elementarvorganges ist es wohl zweckmäßig, diesen Vorgang als Chemilumineszenz, richtiger Photochemilumineszenz zu unterscheiden von der bisher an Gasen und Dämpfen bekannten echten Fluoreszenz, d. h. der Rückstrahlung des chemisch unveränderten Moleküls. Durch Licht erregte Chemilumineszenz beobachteten Kautsky und Zocher[1]) an Siliciumverbindungen; dabei sind jedoch, da es sich um die Strahlung fester Körper handelt, die Spektren nicht annähernd so scharf definiert wie etwa die Bandenreihe des Joddampfes unterhalb 3460.

An der grünen Strahlung des Jodstickstoffs ist die Entstehung durch Chemilumineszenz noch unmittelbarer erkennbar als beim Band 3460, weil zwei bestimmte Molekülarten, die sich nicht ohne weiteres miteinander verbinden, gleichzeitig vorhanden sein müssen.

Die hier dargestellten Beobachtungen am Joddampf führen auf folgende Regel, die auf Grund unserer Anschauung von den Elementarvorgängen verständlich ist: Durch Fremddruck wird Fluoreszenz ausgelöscht, dagegen Photochemilumineszenz nicht ausgelöscht, sondern hervorgerufen. Nicht wesentlich erscheint für die Regel die Beobachtung, daß die Photochemilumineszenz in den eben behandelten Fällen auch bei den höchsten verwendeten Drucken voll erhalten bleibt. Diese Unempfindlichkeit gegen Druck wurde beim Band 3460 durch die besondere Form des angeregten Zustandes, die Zerspaltung in Ionen, erklärt. Statt dessen ist in anderen Fällen der Vorgang denkbar, daß z. B. das durch Strahlung angeregte Jodmolekül beim Zusammenstoß eine Verbindung eingeht, und daß so ein angeregter Molekülzustand entsteht, der nunmehr seine Energie entweder ausstrahlt oder bei einem neuen Stoß strahlungslos abgibt. Eine solche Photochemilumineszenz müßte durch geringen Fremddruck hervorgerufen, durch höheren wiederum ausgelöscht werden. Nach dieser Erscheinung wurde bisher ohne Erfolg gesucht.

Auf der Suche nach Photochemilumineszenz wurde bei verschiedenen Drucken in einer Mischung von J_2 und H_2 kein neues Spektrum gefunden, ebensowenig in einer Mischung von J_2, N_2 und H_2, in der nur die Bänder bei 5100 und 3460 auftraten.

Zur Demonstration der Photochemilumineszenz — allerdings nur mit einer Intensität, die für den Hörsaal nicht hinreicht — eignet sich die Mischung Joddampf und Stickstoff. In eine Glaskugel, abgeschlossen durch ein Quarzfenster[2]), werden einige Jodkristalle sublimiert und Stickstoff von Atmosphärendruck eingefüllt. Ein starker, kondensierter

[1]) H. Kautsky und H. Zocher, ZS. f. Phys. **9**, 267—284, 1922.

[2]) Beim Kitten darf kein Siegellack in das Rohrinnere dringen. Haltbarer ist ein Quarzrohr, z. B. 15 mm weit, mit aufgeblasener Kuppel und Abschmelzstelle.

Al-Funken dicht vor dem Quarzfenster, dessen Licht nach allen Seiten sorgfältig abgeschirmt wird, bis auf das schmale, in die Kugel geschickte Bündel, regt das grüne Leuchten an. Wird zwischen Funken und Quarzfenster eine Platte aus Glas oder Kalkspat geschaltet, verschwindet das Leuchten. Befindet sich in der Kugel Joddampf ohne Stickstoff, so entsteht — sehr viel schwächer sichtbar — eine blaue Fluoreszenz, herrührend vom langwelligen Ende der ultravioletten, diffusen Banden; besser noch kommt sie mit Edelgaszusatz zum Vorschein.

V. Über die Absorptionsserie des Jodatoms.

In der Dissertation v. Keusslers[1]) ist für das hoch angeregte Wasserstoffmolekül der Elementarvorgang als möglich nachgewiesen, daß beim Zusammenstoß ein Zerfall stattfindet, in ein angeregtes und ein nichtangeregtes Atom. Ein solcher Zerfall wäre dementsprechend für das Jodmolekül denkbar. Für die Anregung des so entstehenden Atoms stände ein Energiebetrag von $6{,}7 - 1{,}4 = 5{,}3$ Volt zur Verfügung; dies entspricht 2340 Å.-E. Also bei Bestrahlung von Joddampf mit 1849 und bei Zumischung eines Fremdgases von solchem Druck, daß während der Verweilzeit des angeregten Jodmoleküls ein Zusammenstoß wahrscheinlich ist, könnten hiernach Linien des Jodatoms mit größerer Wellenlänge als 2340 auftreten. Vor allem sind natürlich die Grundlinien von Absorptionsserien zu erwarten. Das Ergebnis der Beobachtung war negativ. In zahlreichen Aufnahmen bei verschiedenen Drucken mit verschiedenen Fremdgasen erschien im Fluoreszenzspektrum nie eine Jodlinie. Ob die Linien tatsächlich völlig ausblieben oder lediglich durch die Jodbanden überstrahlt wurden, war nicht zu entscheiden.

Vielleicht führt ein anderer Weg zu einer Aussage über die Absorptionsserie des Jodatoms, über die bisher noch nichts bekannt ist. In einer neueren Untersuchung beobachtete Landau-Ziemecki[2]) im Quarzrohr bei zunehmender Erhitzung, also zunehmender Dissoziation des elektrisch durchströmten Joddampfes die Umwandlung des Bandenspektrums in das Linienspektrum. Am leichtesten erschien und weitaus am intensivsten blieb auch bei stärkerer Erhitzung das Dublett 3281 — 3384 Å.-E. (möglicher Fehler + 1 Å.-E.). Auffallend ist, daß in der eingehenden Untersuchung des Jodlinienspektrums von Konen[3]) bei diesen Wellenlängen keine oder nur ganz schwache Linien beobachtet wurden. Noch mehr fällt auf, daß gerade diese beiden Wellen-

[1]) V. v. Keussler, ZS. f. Phys. **14**, 19—31, 1923.
[2]) St. Landau-Ziemecki, Phil. Mag. **44**, 651—656, 1922.
[3]) H. Konen, Ann. d. Phys. **65**, 257—286, 1898.

längen übereinstimmen mit den beiden hellsten Silberlinien 3280,85 und 3383,03, deren Auftreten nach Eder und Valenta[1]) zur Erkennung des Silbers als Verunreinigung dient. Es sind die Grundlinien der Hauptserie des Silbers. Einen weiteren Beweisgrund für die Zugehörigkeit dieser Linien zum Silber entnehmen wir de Gramonts[2]) Untersuchung der Reihenfolge, in der die Linien der geringsten Silberverunreinigung sich bemerkbar machen. Er fand zunächst die Linie 3280,85, sodann nicht ganz so leicht auftretend 3383,03. Hierzu stimmt, daß Landau-Ziemecki im Jodspektrum bereits bei 650° C die Linie 3281 fand, dagegen erst bei 800° C die Linie 3384. Wie ich erfahre, ist es nicht ausgeschlossen, daß zur Herstellung von Quarzrohr irgend ein Silbergerät benutzt wurde, und daß dadurch das Quarz mit Silber oder Silberoxyd verunreinigt ist. An der Zugehörigkeit der Linien zum Silber ist wohl nicht zu zweifeln.

Da ein Ansatzstück am Quarzrohr auf Zimmertemperatur gekühlt war, und da das AgJ, das sich jedenfalls bildete, einen sehr viel niedrigeren Dampfdruck hat als Jod, konnte nur äußerst wenig Silber anwesend sein. Deshalb ist in diesem Versuch die überwiegende Lichtstärke der Silberlinien auffallend. Hierfür sind zwei Erklärungen möglich. Franck und Hertz[3]) stellten in Übereinstimmung mit Beobachtungen fest, daß das Intensitätsverhältnis der Spektren in einer Gasmischung viel weniger durch das Mengenverhältnis der Gase bestimmt ist als durch das Verhältnis ihrer Anregungsspannungen. Die nächstliegende Deutung für Landaus Versuche ist deshalb die Annahme, daß die niedrigste Anregungsspannung beim Jodatom erheblich höher liegt als beim Silber[4]). Hiergegen ist allerdings einzuwenden, daß die Regel von Franck und Hertz ihrer theoretischen und experimentellen Begründung nach nur für geringe Elektronengeschwindigkeiten zutrifft. Da Landau Wechselspannung mit Außenelektroden benutzte, sind wohl hohe Momentanfelder, also große Elektronengeschwindigkeiten zu erwarten. Statt der eben angegebenen Deutung führt die Beobachtung deshalb wohl richtiger zu dem Schluß, daß die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Normalzustand in einen angeregten Zustand am Silberatom sehr viel größer ist als am Jodatom. Daß diese Übergangswahrscheinlichkeit an verschiedenen Elementen

---

[1]) Eder u. Valenta, Atlas typischer Spektren, Wien 1911, Textband, S. 133.
[2]) A. de Gramont, C. R. **171**, 1106—1109, 1920; Phys. Ber. **4**, 315, 1923.
[3]) J. Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 213—220, 1916.
[4]) Hierzu würde die Annahme passen, daß die in der vorhergehenden Arbeit (ZS. f. Phys. **18**, 7, 1923) gefundene intensive Jodlinie 2064 der Absorptionsserie angehört, in Übereinstimmung mit der Auffassung von Ludlam und West (Nature **113**, 389, 1924).

große Unterschiede aufweist, zeigte Füchtbauer[1]) durch Vergleich von Na, Cs und Hg. Neuerdings fand Hertz[2]) mit Anregung durch Elektronenstoß bei Edelgasen eine weit geringere Übergangswahrscheinlichkeit als bei Metalldämpfen.

Schluß: Zusammenstellung der Elementarvorgänge.

Schließlich seien die am Jodmolekül gefundenen Beziehungen zwischen Elementarvorgang und Bandenstrahlung zusammengestellt. Die grün-gelb-roten Banden werden bei gleichzeitigem Sprung von Elektronenbahn, Kernschwingung und Rotation ausgestrahlt. Das folgt nach Lenz aus der Übereinstimmung mit der Bandentheorie. Das gleiche, offenbar für den nächst höheren, durch Absorption erregbaren Elektronensprung gilt für die ultravioletten Banden im Bereich etwa 1840 bis 2200. Dagegen werden McLennans diffuse Fluoreszenzbanden emittiert, wenn diese hoch angeregten Moleküle beim Rücksprung eine nicht näher feststellbare Umformung erleiden; daß diese ohne Zusammenstoß des angeregten Moleküls eintreten kann, folgt aus der Intensität der diffusen Banden bei niedrigem Dampfdruck. Der gleiche Elementarvorgang, wenn auch modifiziert infolge von Fremddruck, ist mit der Ausstrahlung des von Wood und von Steubing gefundenen kontinuierlichen Bandes unterhalb 4800 verknüpft. Das Band bei 5100 entsteht durch Photochemilumineszenz von Jodstickstoff. Das Band bei 3460 schließlich scheint, wie oben ausführlich begründet, durch Vereinigung der Ionen J^+ und J^- zu entstehen. Die bekannten Jodbandenspektren sind sämtlich in Fluoreszenz dargestellt; daraus folgt ihre Zugehörigkeit zum neutralen Molekül. Banden geladener Jodmoleküle scheinen demnach nicht bekannt zu sein[3]). — Daß mit diesen am Beispiel der Jodbanden nachgewiesenen Elementarvorgängen alle Möglichkeiten für die Entstehung von Banden erschöpft sind, ist nicht anzunehmen.

Die Anschaffung des Induktoriums verdankt das Institut einer Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft. Ihr schulde ich auch für die Anschaffung von Quarzlinsen und Quarzgerät Dank, ebenso der Hoshi-Stiftung für andere Teile der Hilfsmittel.

Göttingen, 2. physikalisches Institut der Universität, Mai 1924.

---

[1]) C. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322—324 u. 699, 1920.

[2]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **22**, 21, 1924.

[3]) Im negativen Glimmlicht, in dem Banden geladener Jodmoleküle nach Analogie mit dem Verhalten des Stickstoffs (W. Wien, Ann. d. Phys. **69**, 325—334, 1922) zunächst zu erwarten sind, tritt nur das Jodlinienspektrum auf (Kayser, Handbuch der Spektroskopie V, S. 577). Auf die Existenzmöglichkeit geladener Jodmoleküle ist wohl aus Wiens Beobachtungen am Kanalstrahl zu schließen (Ann. d. Phys. **33**, 911, 1910).

Die Kristallstruktur des Argons [1]).

Von **Franz Simon** und **Clara von Simson** in Berlin.

(Eingegangen am 10. Mai 1924.)

Das Kristallgitter des Argons wird röntgenographisch als kubisch flächenzentriert ermittelt (dichteste Kugelpackung). Aus den bisher bekannten Zustandsgrößen des festen Argons wird auf eine Abhängigkeit des Potentials der anziehenden Kräfte mit der 9., des der abstoßenden mit der 15. Potenz des reziproken Atomabstandes geschlossen.

Aus einer optischen Untersuchung von W. Wahl [2]) ist bekannt, daß Argon regulär kristallisiert. Die röntgenographische Gitterbestimmung führten wir mit derselben Apparatur aus, die in dieser Zeitschrift vor kurzem [3]) beschrieben worden ist. Argon erstarrt bei $T = 83{,}9^0$ abs. bei einem Tripelpunktsdruck von 51 cm. Da bei unserer Anordnung in der Kamera nur kleine Dampfdrucke herrschen dürfen und außerdem mit fallender Temperatur das Intensitätsverhältnis der Linien zur allgemeinen Schwärzung des Films günstiger wird, so wurde flüssiger Wasserstoff zur Kühlung verwendet; er wurde direkt durch die Kapillare gesaugt. Wir machten drei Aufnahmen von je etwa 30 Minuten Belichtungszeit bei etwa 4 mA Röhrenstrom. Die Temperatur lag bei ungefähr 40^0 abs.

Die Aufnahmen ergeben ein kubisches, flächenzentriertes Gitter (dichteste Kugelpackung). In der folgenden Tabelle ist unter l der korrigierte Abstand der Linienpaare verzeichnet. Die nächste Kolumne gibt die reflektierenden Ebenen an und $\log a$ den daraus berechneten Logarithmus der Gitterkonstanten. In den letzten Kolumnen stehen die geschätzten Intensitäten und zum Vergleich die Zahl der zur Reflexion beitragenden Ebenen. Aufnahme 1 war überbelichtet und daher bei größeren Ablenkungswinkeln nicht mehr auswertbar. Die Intensitätsangaben sind wegen der allgemeinen Schwärzung der Films ziemlich unsicher.

Als mittleren Wert setzen wir für die Gitterkonstante bei $T = 40^0$ abs.:

$$a = 5{,}42 \pm 0{,}02 \text{ Å},$$

wobei die Fehlergrenze aus der Unsicherheit der Korrektion folgt. Hieraus ergibt sich für die Dichte

$$\varrho_{40^0} = 1{,}65 \pm 0{,}02,$$

---

[1]) Vorläufige Mitteilung: Naturw. **11**, 1015, 1923.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **84**, 104, 1913.
[3]) ZS. f. Phys. **21**, 168, 1924.

während die Dichte der Flüssigkeit[1]) am Schmelzpunkt

$$\varrho_{\text{fl. }84^\circ} = 1{,}42$$

beträgt.

Tabelle 1.

l			Ebene	log a			Intensität[3])			
1	2	3		1	2	3	1	2	3	berechnet
2,74	2,75	2,70	(111)	—	—	—	s.	s.	s. $^1/_2$	—
3,03	3,06	3,01	111	0,7338	0,7293	0,7363	s. st.	s. st.	st.	4
—	3,19	3,14	(200)	—	—	—	—	s.	s. $^1/_2$	—
3,51	3,54	3,52	200	0,7339	0,7300	0,7326	st.	st.	st.	3
5,02	4,97	5,00	220	0,7345	0,7385	0,7359	m. $^1/_2$	m. $^1/_2$	s. $^1/_2$	6
5,97	5,97	5,97	113	0,7334	0,7334	0,7334	st.	m.	mst.	12
6,26	6,23	6,26	222	0,7343	0,7361	0,7343	m.	m. $^1/_2$	m.	4
—	—	—	400	—	—	—	—	—	—	3
—	8,09	8,13	331	—	0,7366	0,7346	—	s.	m.	12
—	—	8,38	240	—	—	0,7332	—	—	m.	12
—	9,27	9,35	224	—	0,7379	0,7350	—	s.	m.	12
—	9,80	10,11	{135} {333}	—	0,7452	0,7348	—	s.	m.	16
Mittel				0,7340	0,7345[4])	0,7345				
a				5,420	5,426	5,426 Å				

Aus den angegebenen Daten berechnet sich der „Atomradius" nach Bragg zu 1,92 Å. Da der mittlere „Ionenradius" von K^+ und Cl^-, die die gleiche Elektronenanordnung wie Argon haben, 1,56 Å[2]) beträgt, so sieht man, daß der „Atomradius" noch abhängig von den Kräften ist, die zwischen den Atomen wirken; und zwar ist er natürlich um so kleiner, je größer bei gleicher Elektronenanordnung die anziehenden Kräfte sind.

Es ist von Interesse zuzusehen, ob und inwieweit die Theorien, die über die Zustandsgleichung einatomiger fester Körper existieren [Mie, Grüneisen, Born][5]), auf Argon anwendbar sind. Diese Theorien gehen davon aus, daß jedes Atom anziehende und abstoßende Kräfte auf die übrigen ausübt, die lediglich von der Entfernung abhängen und durch Potenzen der reziproken Entfernung darstellbar sind.

---

[1]) Baly und Donnan, Journ. Chem. Soc. **81**, 914, 1902.

[2]) Zit. nach Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 194. Berlin 1923.

[3]) Bedeutung der Bezeichnungen wie in ZS. f. Phys. **21**, 168, 1924.

[4]) Der letzte herausfallende Wert ist beim Mitteln nicht berücksichtigt; das ist berechtigt, weil die Abstände für die größten Winkel überhaupt nur schätzungsweise angegeben werden konnten.

[5]) Siehe Grüneisen, Molekulartheorie der festen Körper, 2. Conseil de Physique Solvay 1923, Brüssel 1913; Ann. d. Phys. **39**, 257, 1912; Born, Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig 1923.

Diese Annahmen sind zweifellos nur grobe Annäherungen, da die resultierenden Kräftewirkungen der einzelnen Atombausteine von der Richtung abhängen und auch kein einfaches Potenzgesetz ergeben werden. Jedoch hat sich gezeigt, daß dieser einfache Ansatz zu recht brauchbaren Resultaten führt. Grüneisen konnte z. B. die Zustandsgleichung der Metalle mit einer Potenz $m = 3$ für das Potential der anziehenden Kräfte und einer Potenz zwischen $n = 8$ und 18 des Potentials der abstoßenden Kräfte darstellen. Da das Argon in einer dichtesten Kugelpackung kristallisiert[1]), glauben wir auch hier keinen zu großen Fehler zu bekommen, wenn wir die angegebenen Näherungen der Rechnung zugrunde legen.

Vom Argon sind vorläufig nur sehr wenig Zustandsgrößen bekannt: Wir kennen Kristallstruktur und Gitterkonstante aus den oben angegebenen Messungen; ferner die Sublimationswärme am absoluten Nullpunkt, die $U = 1840\,\text{cal/Mol}$[2]) beträgt, und das von Eucken[3]) gemessene $\beta v_m = 85$. Aus letzterem und der Dichte berechnen wir die Kompressibilität $\varkappa$ mit Hilfe der Einstein-Madelungschen Formel, die für diese Überschlagsrechnung genügend genaue Resultate gibt. Die Konstante dieser Formel bestimmten wir aus verschiedenen Substanzen, die ebenfalls kubisch flächenzentriert kristallisieren und für die $\varkappa$ und v bekannt sind. Wir erhalten so im absoluten Maß für die Kompressibilität

$$\varkappa = 21 \cdot 10^{-12}.$$

Aus $\varkappa$ und U ergibt sich für reguläre Kristalle $m.n$ nach folgenden Formeln (s. Born, S. 569, 745):

$$\frac{1}{\varkappa_0} = \frac{1}{9}\frac{1}{2\delta}\frac{d^2\varphi_0}{d\delta^2}$$

und

$$U = -\frac{1}{2} N \varphi_0,$$

wobei die potentielle Energie pro Zelle gleich

$$\varphi_0 = \frac{A}{\delta^m} - \frac{B}{\delta^n}$$

---

[1]) Unter der Annahme von acht gleichberechtigten Bindungen hatte Nernst (Theor. Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 353, Stuttgart 1921) seinerzeit ein kubisches raumzentriertes Gitter für das Argon vorausgesagt. Aus der Tatsache, daß es statt dessen in einer dichtesten Kugelpackung kristallisiert, ist zu schließen, daß die äußeren Kräftewirkungen eines Argonatoms homogenerer Natur sind.

[2]) Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 149, Halle 1918; F. Born, Ann. d. Phys. **69**, 500, 1922.

[3]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916.

gesetzt wird. Dabei ist δ definiert durch $V = N\delta^3$, wenn V das Atomvolumen und N die Anzahl Atome pro Mol bedeuten.

Aus diesen Gleichungen und $\left(\frac{d\varphi_0}{d\delta}\right)_{\delta=\delta_0} = 0$ folgt

$$m \cdot n = \frac{9V}{\varkappa_0 \cdot U}.$$

Mit unseren Werten für $\varkappa$ und U wird also $m \cdot n = 135$, wobei zu berücksichtigen ist, daß dieser Wert nur eine untere Grenze darstellt, da $\varkappa_0$ kleiner als unser errechneter Wert sein wird. Setzt man hier, wie es sich bei den Metallen bewährt hat, $m = 3$, so kommt man zu dem unwahrscheinlich hohen Wert $n = 45$ für die Abstoßungspotenz. Es ist ja auch anzunehmen, daß die anziehenden Kräfte beim Argon wesentlich anderer Art sind, als in Metallen, von denen Haber[1]) und Bridgman[2]) gezeigt haben, daß sie sich in vielen Beziehungen so verhalten, als ob sie in Ionen und Elektronen aufgespalten wären.

Aus $m \cdot n = 135$ folgt, daß jedenfalls m kleiner und n größer als 12 sein muß. Man könnte versuchen, über den Wert von m und n etwas durch einen Vergleich mit dem Chlorkalium auszusagen, dessen Bausteine dieselbe Elektronenkonfiguration haben wie das Argonatom. Dort zeigt sich, daß zwischen gleichartigen Ionen eine Anziehung mit der neunten Potenz herrscht. Setzt man diese Potenz auch für das Argon an, so wird nach dem obigen Wert für $m \cdot n$ die Abstoßungspotenz $n = 15$. Der Koeffizient des Anziehungsgliedes ergibt sich dann von derselben Größenordnung, wie der der K^+- bzw. Cl^--Ionen untereinander.

Die für die Zustandsgleichung der festen Körper wichtige Größe $\gamma = -\frac{d \ln \nu}{d \ln V}$ läßt sich auf die übliche Weise aus Kompressibilität und thermischer Ausdehnung nicht berechnen, da letztere nicht bekannt ist. Jedoch kann man es, wie an anderer Stelle ausgeführt werden soll, durch Anwendung der Lindemannschen Schmelzpunktsformel[3]) auf die Schmelzdruckkurve aus der Volumänderung beim Schmelzen, der Schmelzwärme und der Kompressibilität erhalten, und zwar kommt man zu γ ungefähr gleich 5. Ferner tritt γ in folgender Formel auf, die sich aus der Grüneisenschen Theorie herleitet:

$$C_p - C_v = \gamma^2 \varkappa T C_v^2.$$

---

[1]) Berl. Ber. 1919, S. 506 und 990.
[2]) Proc. Am. Acad. **58**, 163, 1923.
[3]) Siehe dazu auch Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 836, 1911.

Aus Euckens Messungen, die außerordentlich große Differenzen $C_p - C_v$ aufweisen, erhält man so für γ Werte, die zwischen 4 und 5 schwanken. Es ist also bedeutend größer als bei den Metallen, wo es zwischen 1 und 3 liegt[1]). Der Zusammenhang zwischen γ und m und n ist nach Grüneisen[2]) für den Fall, daß man nur die Wirkung nächst benachbarter Atome betrachtet — und dies ist bei diesen hohen Anziehungs- und Abstoßungspotenzen wohl erlaubt —, gegeben durch $\gamma = \frac{m+n+3}{6}$. Aus $m = 9$ und $n = 15$ folgt $\gamma = 4{,}5$, also in guter Übereinstimmung mit den beiden oben erhaltenen Werten, während die Annahme $m = 3$ und $n = 45$ zu $\gamma = 8{,}5$ führen würde.

Der eine von uns hat früher darauf hingewiesen[3]), daß man bei der Festigkeit einer Bindung zu unterscheiden hat, ob sie fest bezüglich der zu ihrer Trennung aufzuwendenden Arbeit oder fest bezüglich des aus den herrschenden Kräften resultierenden ν ist, und daß dies beides durchaus nicht immer parallel geht. Insbesondere scheint zwischen polaren und nicht polaren Bindungen insofern ein Unterschied zu bestehen, als bei ersteren auch großen Dissoziationsarbeiten ein relativ kleines ν, bei letzteren schon kleinen Dissoziationsarbeiten ein relativ großes ν entspricht. Dieses Verhalten läßt sich durch den oben gefundenen hohen Wert des Anziehungsexponenten bei nicht polaren Verbindungen erklären.

Wir wollen zum Schluß noch betonen, daß die obigen Ausführungen nur als Überschlagsrechnungen gedacht sind, die zeigen sollen, daß der für Metalle gut bewährte Anziehungsexponent $m = 3$ beim Argon als einem typischen Vertreter nicht polarer Bindungen nicht zum Ziele führt. Um zu exakteren Aussagen zu gelangen, werden wir versuchen, weitere Zustandsgrößen solcher Substanzen experimentell zu ermitteln.

Die vorstehenden Versuche wurden dadurch ermöglicht, daß uns durch die freundliche Vermittlung von Herrn Dr. F. Pollitzer von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen genügende Mengen sehr reinen Argons und die benötigte flüssige Luft zur Verfügung gestellt wurden, wofür wir auch hier unseren herzlichen Dank aussprechen wollen.

Phys.-Chem. Institut der Universität Berlin, im Mai 1924.

---

[1]) Da auch Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Chlorwasserstoff eine sehr große Volumenänderung beim Schmelzen zeigen, so scheint das daraus folgende große γ für diesen Typ nicht polarer Bindungen charakteristisch zu sein.

[2]) Siehe z. B. Born, S. 658.

[3]) F. Simon, Ann. d. Phys. 68, 276, Anm. 1, 1922.

Zur Struktur des Eisenspektrums.

Von **Hilde Gieseler** und **Walter Grotrian** in Potsdam.

(Eingegangen am 11. Mai 1924.)

Mit Hilfe eines neuen Multipletts gelingt es, drei *d*-Termgruppen des Quintettsystems zu einer Termfolge zusammenzufassen, daraus die Absolutwerte der Terme und eine Ionisierungsspannung des Fe-Atoms zu berechnen, deren Wert sich zu 8,15 Volt ergibt.

Die Erforschung der Struktur des Eisenspektrums ist seit kurzem von verschiedenen Seiten in Angriff genommen worden. Die Grundlage für alle bisherigen Untersuchungen bieten die von Walters[1]) im Eisenspektrum gefundenen 20 Multipletts. Auf die Tatsache, daß es sich hierbei um Tripletts und Quintetts handelt, ist zuerst von A. Catalán[2]) hingewiesen worden. Ohne diese Arbeit zu kennen, kamen wir in einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit[3]) zu demselben Resultat. Außerdem legten wir die Kombinationszusammenhänge zwischen den einzelnen Multipletts dar und konnten auf Grund von Absorptionsversuchen feststellen, daß dem Normalzustand des Fe-Atoms ein *d*-Term des Quintettsystems entspricht. Dies Resultat ist gleichzeitig und unabhängig von uns in bester Weise bestätigt worden: 1. durch die Arbeit von O. Laporte[4]), der für die Multipletts von Walters genau dieselbe quantentheoretische Deutung findet wie Catalán und wir — sicher ein Beweis dafür, wie zwangsläufig die Zuordnung der Quantenzahlen ist. Darüber hinaus hat Laporte weitere elf Multipletts analysiert und über die Struktur des Spektrums neue interessante Aufschlüsse gegeben, auf die wir sogleich zurückkommen werden. 2. Durch Absorptionsversuche von v. Angerer und Joos[5]), aus denen sie selbst und O. Laporte den gleichen Schluß ziehen wie wir, daß nämlich der oben erwähnte *d*-Term des Quintettsystems dem Normalzustande entspricht.

---

[1]) F. M. Walters, Journ. Washington Acad. **13**, 43, 1923.

[2]) A. Catalán, Anales de la Sociedad Espagñola de Fisica y quimica **21** 464, 1923.

[3]) H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **22**, 245, 1924.

[4]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924.

[5]) E. v. Angerer und G. Joos, Naturwissenschaften **12**, 140, 1924.

O. Laporte kommt nun weiter in seiner Arbeit bei der Diskussion des gesamten, bisher vorliegenden Materials zu einer strengen Unterscheidung zwischen sogenannten gestrichenen und ungestrichenen Termen und zu einer Erweiterung des Auswahlprinzips. Wir halten diese Überlegungen für einen wesentlichen Fortschritt und glauben, daß vor allem die Auswahlregel bei der Analyse der komplizierten Spektren wertvolle Dienste leisten wird.

Herr Laporte führt dann außerdem durch Zuordnung von Laufzahlen zu bestimmten Termen eine angenäherte Berechnung der absoluten Termgrößen und damit der Ionisierungsspannung aus. In diesem Punkte können wir uns seinen Überlegungen nicht ganz anschließen und möchten im folgenden unsere Ansicht hierüber auseinandersetzen.

Zunächst stimmen wir mit Herrn Laporte darin überein, daß die gestrichenen und ungestrichenen Terme zu verschiedenen Grenzen gehören, was man aus der von Bohr[1]) und G. Wentzel[2]) gegebenen atomtheoretischen Deutung der gestrichenen Terme ja auch schließen muß. Das Eisenatom hat also sicher mehr als eine Ionisierungsspannung, und die Unterschiede in den Abtrennungsarbeiten des äußeren Elektrons sind zu erklären durch verschiedene Anordnungen der Elektronen im positiven Ion. Wenn man also Terme zu einer Folge zusammenfassen will, darf man nur gestrichene oder ungestrichene Terme wählen, so wie es Herr Laporte auch richtig tut. Er ordnet nun den Termen d^1, p^1, p^2, $\overline{d^1}$, $\overline{d_2^2}$, $\overline{d^3}$, f^1, f^2, f^3 in seiner Bezeichnung[3]) Laufzahlen zu, berechnet dann aus den Serien $1d - mf$ und $1d - mp$ die Seriengrenze und kommt dabei zu dem ungefähren Wert $48000\,\mathrm{cm}^{-1}$, was einer Ionisierungsspannung von 5,9 Volt entsprechen würde. Ist dieser relativ kleine Wert an sich schon nicht sehr wahrscheinlich, so möchten wir auch weitere Gründe anführen, weswegen uns die von Herrn Laporte ausgeführte Berechnung der Seriengrenze nicht berechtigt scheint.

Bei der Analyse der komplizierten Spektren ist natürlich zu beachten, daß man außer zwischen „gestrichenen und ungestrichenen“ Termen auch noch zwischen „verschobenen und unverschobenen“

---

[1]) N. Bohr, Drei Aufsätze über Spektren u. Atombau, S. 144—148. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn A.-G., 1922.

[2]) G. Wentzel, Phys. ZS. **24**, 104, 1923.

[3]) Wir benutzen hier im allgemeinen die von Laporte gewählten Symbole, weil in seiner Arbeit das vollständige Zahlenmaterial enthalten ist und eine Verwirrung der Bezeichnungen dadurch eher vermieden wird.

Termen unterscheiden muß. Den ersten derartigen Fall haben wir im Spektrum des Neons[1]), wo die Frequenzdifferenz von 782 cm^{-1} zwei Gruppen von Termen voneinander trennt. Die Deutung dieser Konstanten als L-Dublett des Neons wurde von dem einen[2]) von uns gegeben. Einen ähnlichen Fall haben wir im Spektrum des Mangans, bei dem die Analyse von Catalán[3]) zwei Termgruppen $1P$ und $1P + C$ ergab, die um die Frequenzdifferenz $C = 10967{,}7\ cm^{-1}$ verschoben sind. Dabei hat die größeren Termwerten entsprechende Termgruppe $1P + C$ die kleineren Aufspaltungen ($\Delta\nu = 14{,}21$ und 8,71) als die Termgruppe $1P$ ($\Delta\nu = 44{,}12$ und 35,8). Auch im Spektrum des Chroms hat die eine von uns[4]) mehrere derartige verschobene Terme gefunden. Charakteristisch für die verschobenen Terme ist, daß sie erst nach Addition bzw. Subtraktion einer Konstanten der Ritzschen Formel gehorchen, also einer anderen Grenze zustreben als die unverschobenen. Hierin sind sie den gestrichenen Termen wohl ähnlich, der Unterschied diesen gegenüber liegt aber darin, daß der Betrag, um den die Grenze verschoben gefunden wird, im allgemeinen kleiner ist als die entsprechenden Beträge bei den gestrichenen Termen und daß diese verschobenen Terme mit den unverschobenen nach dem gewöhnlichen Auswahlprinzip für die azimutale und innere Quantenzahl kombinieren. Außerdem kommen bei den verschobenen Termen häufig Anomalien in der Größe der Termaufspaltungen vor, wie wir sie oben für Mn schon angeführt haben. Die zahlenmäßig größere Termgruppe (von der unverschobenen Grenze aus gemessen) hat kleinere Termaufspaltungen.

Auf die Frage, wie diese verschobenen Terme atomtheoretisch zu erklären sind und worauf der wesentliche Unterschied zwischen ihnen und den gestrichenen Termen beruht, glauben wir keine endgültige Antwort geben zu können. Wir möchten vermuten, daß die Konfigurationsänderungen im Atomrumpf, die wir wohl zur Erklärung sowohl der gestrichenen wie der verschobenen Terme annehmen müssen, sich dadurch unterscheiden, daß bei den gestrichenen Termen ein inneres Elektron sich auf einer Bahn bewegt, deren azimutale Quantenzahl eine andere ist als im normalen Zustande, während bei den verschobenen Termen nur eine räumliche Um-

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **63**, 20, 1920. Paschen benutzt den Ausdruck „reduzierte und nicht reduzierte" Terme, wir möchten die obige Bezeichnung vorziehen.

[2]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **8**, 116, 1921.

[3]) H. Catalán, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **223**, 127, 1922.

[4]) H. Gieseler, ZS. f. Phys. **22**, 228, 1924.

gruppierung, also eine Änderung der inneren Quantenzahl in Frage zu kommen scheint.

Was nun den Fall des Eisenspektrums anbetrifft, so glauben wir, daß auch hier außer zwischen gestrichenen und ungestrichenen zwischen verschobenen und unverschobenen Termen zu unterscheiden ist. Wir sind der Ansicht, daß gerade die Terme, die Herr Laporte zur Berechnung der Seriengrenze benutzt, zum Teil verschobene Terme sind. Wir begründen unsere Ansicht folgendermaßen: Wie man aus der Fig. 2 unserer Arbeit [1]) oder auch aus Fig. 3 der Arbeit von O. Laporte [2]) ersieht, haben die Termgruppen d', d'' und d''' einerseits, f', f'' und f''' andererseits in unserer Bezeichnung [$\overline{d^1}, \overline{d^2}, \overline{d^3}$ und f^1, f^2, f^3 in der Bezeichnung von Laporte] [2]) Frequenzdifferenzen von nahezu gleichem Betrage, und zwar ist

$$d''_4 - d'_4 = \overline{d}^2_4 - \overline{d}^1_4 = 7195{,}9\,\mathrm{cm}^{-1},$$
$$d'''_4 - d''_4 = \overline{d}^3_4 - \overline{d}^2_4 = 6529{,}7\,\mathrm{cm}^{-1};$$
$$f''_5 - f'_5 = f^2_5 - f^1_5 = 6820{,}9\,\mathrm{cm}^{-1},$$
$$f'''_5 - f''_5 = f^3_5 - f^2_5 = 6561{,}8\,\mathrm{cm}^{-1};$$

außerdem ist

$$p^2_3 - p^1_3 = 7710{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Für alle diese Differenzen ergibt sich also ungefähr derselbe Betrag von etwa $7000\,\mathrm{cm}^{-1}$, und wir glauben deshalb, daß diese Terme als gegeneinander verschobene zu betrachten sind, denen also nicht verschiedene, sondern dieselbe Laufzahl zuzuordnen ist. Dafür spricht auch der Umstand, daß für die d- und f-Terme immer der mittelste die größte Termaufspaltung besitzt, was der allgemeinen Regel widerspricht, der zufolge die Aufspaltungen mit wachsender Laufzahl abnehmen. Wenn wir so die Berechnung der Seriengrenze nach Laporte ablehnen, entsteht die Frage, ob sich dieselbe durch eine neue Berechnung ersetzen läßt. Wir glauben zu dieser Frage einen Beitrag liefern zu können. Wenn man prüft, welche der bisher bekannten Terme nunmehr zur Einordnung in eine Termfolge noch übrigbleiben, so sieht man, daß das nur noch die Terme ($3d$ und d'''' in unserer Bezeichnung) d^1 und d^2 in der Bezeichnung von Laporte sind. Aus zwei Termen kann man natürlich noch keine Grenze berechnen, kann aber ungefähr schätzen, wo ein dritter Term derselben Folge liegen müßte. Dieser neue Term müßte vor allem mit den Termen p^1 und f^1 kombinieren und Linien ergeben, für die man den ungefähren Wellenlängenbereich berechnen kann. Da es

[1]) l. c.
[2]) l. c.

sich um höhere Serienglieder handelt, müssen die Intensitäten der Linien schwach sein; da dem neuen Term ein hoher Anregungszustand des Atomes entspricht, können nur Linien der Temperaturklassen IV und V von King in Frage kommen. Wir glauben nun in folgendem Multiplett die gesuchte Kombination $p^1 - d^3$ gefunden zu haben.

	d^3				
	0	1	2	3	4
1	26545,21 *51,16* 3766,092(1)	26494,05 *120,88* 3773,364(1) 263,59	26373,17 3790,660(1) 263,63[5]		
2		26757,64 3736,19(0)	*120,83*[5] 26636,80[5] 3753,141(1) 413,02[5]	*185,37*[5] 26451,43 3779,444(2*u*) 412,57	
3			27049,83 3695,83(0)	*185,81* 26864,02 3721,396(1)	*230,57* 26633,45 3753,614(4)

Die Wellenlängen der Linien sind in Klammern unter den Frequenzen angegeben, dahinter in Klammern die Intensitäten, die wir der großen Eisentabelle im neuen Band VII des Handbuches der Spektroskopie von Kayser und Konen nach den Messungen von Burns entnehmen. Wie man sieht, sind nur zwei Linien mit Intensitäten $>(1)$ vorhanden. Die Linien, deren Intensität wir mit (0) bezeichnet haben, sind in den Tabellen von Kayser nicht enthalten. Um das Multiplett sicherzustellen, haben wir selbst in dem fraglichen Spektralbereich Aufnahmen des Eisenbogens mit langen Expositionszeiten gemacht. Wir konnten dazu dank dem Entgegenkommen von Herrn Prof. E. Freundlich die provisorische Gitteraufstellung im Einsteinturm benutzen. Es handelt sich um ein Plangitter mit Autokollimationsanordnung einer Linse von etwa 4 m Brennweite. Die Aufnahmen wurden in der zweiten Ordnung gemacht bei einer Dispersion von 2 Å.-E. pro Millimeter. Die Wellenlängen der mit (0) bezeichneten Linien wurden durch Vermessung der fraglichen Gebiete mit dem Komparator so genau bestimmt, wie es bei so schwachen Linien überhaupt möglich ist. Es wurde festgestellt, daß die fraglichen Linien nicht anderen Elementen, die etwa als Verunreinigungen vorhanden waren, zuzuordnen sind. Auch den Einwand, daß man bei dem Linienreichtum des Spektrums bei jeder gewünschten Wellenlänge eine geeignete Linie finden könne, kann man entkräften durch den Hinweis, daß die Wellenlängen auf mindestens $^1/_{10}$ Å.-E. genau stimmen müssen. Es mag in diesem

Zusammenhange bemerkt werden, daß das vorliegende Multiplett erst nach einer Reihe vergeblicher Versuche gefunden wurde, die daran scheiterten, daß irgend eine Linie nicht vorhanden war.

Wir können nun die Richtigkeit der Deutung dieses Multipletts weiter stützen durch den Hinweis darauf, daß die Termaufspaltungen in der neuen Niveaugruppe d^3 die Größe haben, die der allmählichen Abnahme mit wachsender Laufzahl entspricht. Es ist für

$$\begin{aligned} d^1\,\Delta\nu &= 415{,}9;\quad 288{,}0;\quad 184{,}1;\quad 89{,}9;\\ d^2\,\Delta\nu &= 384{,}3;\quad 272{,}5;\quad 175{,}3;\quad 85{,}9;\\ d^3\,\Delta\nu &= 230{,}6;\quad 185{,}4;\quad 120{,}9;\quad 51{,}2. \end{aligned}$$

Auch die Landésche Intervallregel ist mit genügender Genauigkeit erfüllt. Es verhält sich

$$229{,}8 : 185{,}8 : 120{,}9 : 51{,}2 = 4 : 3{,}2 : 2{,}1 : 0{,}89.$$

Der Zeemaneffekt, der selbstverständlich entscheidend wäre, ist bei diesen schwachen Linien natürlich nicht beobachtet. Wenn aber diese neue Termgruppe richtig gedeutet ist, so müßte ihre Kombination mit schon bekannten Termgruppen neue Multipletts ergeben, für die die Frequenzen und Wellenlängen der Linien sich nun berechnen lassen. In erster Linie kommt hier in Frage das Multiplett $f^1 - d^3$. Es ist uns nicht gelungen, dieses Multiplett vollständig aufzufinden, man kann es bei der geringen Intensität der Linien auch nicht erwarten. Eigene Aufnahmen konnten wir in dem fraglichen Spektralbereich nicht machen, da der Gitterspektrograph Glasoptik hatte. Wir haben folgende Linien als zu diesem Multiplett gehörig gefunden. Es sind dies, wie es auch sein muß, gerade die, die bei einer normalen Intensitätsverteilung am stärksten sein sollten.

Kombination	ν ber.	ν beob.	λ beob.	Intensität
$f_5^1 - d_4^3$	28815,25	28815,29	3469,30	1
$f_4^1 - d_3^3$	28753,54	28753,53	3477,83	1
$f_3^1 - d_2^3$	28711,49	28712,07	3481,86	1

Wir glauben durch diese Kombinationen die neue Termgruppe wesentlich gestützt zu haben. Zur Berechnung der Seriengrenze wäre es natürlich sehr erwünscht, noch mehr als drei Glieder zur Verfügung zu haben. Es scheint aber vorläufig ausgeschlossen, Multipletts zu finden, die noch höheren Seriengliedern entsprechen, da ja die Intensitäten mit wachsender Gliednummer anscheinend sehr schnell abnehmen und bereits bei dem dritten Glied so schwach sind.

Wir müssen uns also damit begnügen, aus der Folge der drei Terme d^1, d^2, d^3 die absoluten Werte der Terme zu berechnen. Wir ordnen ihnen Laufzahlen zu und setzen

$$d^1 = 3\,d, \qquad d^2 = 4\,d, \qquad d^3 = 5\,d.$$

Wir versuchen die Folge $m d_4$ ($m = 3, 4, 5$) durch eine Ritzsche Formel darzustellen und kommen dabei zu folgenden Zahlenwerten:

$$m d_4 = \frac{N}{[m - 1{,}74143 + 4{,}70.10^{-7} \cdot (m d)]^2} \qquad m = 3, 4, 5.$$

Die dieser Formel entsprechenden Werte der Terme sind:

$$3\,d_4 = 65985\,\mathrm{cm}^{-1},$$
$$4\,d_4 = 21322\,\mathrm{cm}^{-1},$$
$$5\,d_4 = 10304\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

Hieraus ergeben sich die Termdifferenzen:

$$3\,d_4 - 4\,d_4 = 44663 \quad \text{und} \quad 4\,d_4 - 5\,d_4 = 11018,$$

während aus den Beobachtungen folgt:

$$3\,d_4 - 4\,d_4 = 44677 \quad \text{und} \quad 4\,d_4 - 5\,d_4 = 11013.$$

Wir schätzen die Genauigkeit dieser Berechnung auf etwa $\pm 20\,\mathrm{cm}^{-1}$. Da $3\,d_4$ nach Ausweis der Absorptionsversuche dem Normalzustande des Fe-Atoms entspricht, können wir aus ihm die dieser Folge zugehörige Ionisierungsspannung berechnen und erhalten:

$$V = 8{,}15 \text{ Volt}.$$

Dieser Wert ist, wie zu erwarten war, wesentlich größer als der von Laporte. Es wäre sehr erwünscht, seine Richtigkeit durch Berechnung anderer Termfolgen, die derselben Grenze zustreben, zu prüfen. Vorläufig sind aber Termfolgen, die sich hierzu eignen, nicht bekannt, und es ist uns bisher auch nicht gelungen, solche zu finden.

Unter Zugrundelegung des oben ermittelten Wertes für $3\,d_4$ lassen sich natürlich auch die Werte sämtlicher bisher analysierten Terme des Fe-Spektrums leicht berechnen. Wir glauben aber, darauf verzichten zu sollen, bis für die Berechnung der Termfolgen eine größere Genauigkeit erreicht ist, als es hier möglich war.

Zusammenfassung.

1. Gegen die von O. Laporte ausgeführte Berechnung der absoluten Termwerte des Fe-Spektrums werden Einwände erhoben.

2. Es wird ein neues Multiplett analysiert, das eine weitere d-Termgruppe des Quintettsystems liefert.

3. Drei nunmehr bekannte *d*-Termgruppen des Quintettsystems werden zu einer Termfolge zusammengefaßt und es werden daraus die Absolutwerte der Terme berechnet.

4. Es ergibt sich für den größten, dem Normalzustande des Fe-Atoms entsprechenden Term der Wert $3d_4 = 65994\,\mathrm{cm}^{-1}$, woraus sich eine Ionisierungsspannung von 8,15 Volt berechnet.

Die Durchführung der vorliegenden Untersuchung wurde ermöglicht durch Gelder, die der Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt hat, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen möchten.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, April 1924.

Bemerkung zu zwei Arbeiten des Herrn Elemér Császár über Strahlungstheorie und spezifische Wärmen [1].

Von **Erwin Schrödinger** in Zürich.

(Eingegangen am 20. Mai 1924.)

Bedenken gegen die l. c. durchgeführte Statistik.

In der zweiten der genannten Arbeiten gelangt der Verf. zu dem Ergebnis, daß der empirische Verlauf der Atomwärme sich ganz ebensogut wie durch die bekannte Debyesche Theorie auch durch die Annahme deuten lasse, daß die „Resonatoren" nur im untersten (oder eventuell in den untersten zwei) Elementargebieten eine Diskontinuität nach Art der zweiten Planckschen Theorie zeigen (kontinuierliche Absorption, diskontinuierliche Emission), während sie von da ab, d. h. bei höheren Energiewerten, sich vollkommen klassisch verhalten sollen. — Dieses höchst befremdende Ergebnis hat mich veranlaßt, die Grundlagen der Császárschen Rechnung zu prüfen. Es zeigt sich, daß sie nicht übereinstimmen mit den gewöhnlich festgehaltenen Grundsätzen der statistischen Mechanik.

Ein System von N monochromatischen, linearen Resonatoren, das sich in dem Energiebereich von $E = 0$ bis einschließlich $E = (n+1)\varepsilon$ nach der zweiten Planckschen Theorie mit der Energiestufe ε, dagegen für $E > (n+1)\varepsilon$ klassisch verhält, soll der Statistik unterworfen werden (**14**, 345, l. c). Als Energieverteilung erhält man natürlich in dem ersten Gebiet eine absteigende Treppenkurve, an welche im zweiten Gebiet eine kontinuierlich auf Null absinkende e-Kurve anschließt. Für die Treppenkurve wird nun angesetzt

$$dN_m = \frac{N}{\varepsilon}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}}\, dE, \quad (m = 0, 1, 2 \ldots n),$$

gültig je zwischen $E = m\varepsilon$ und $E = (m+1)\varepsilon$ für die Zahl der Resonatoren zwischen E und $E + dE$. Auf dem kontinuierlichen Kurventeil soll

$$dN = \frac{N}{kT} e^{-\frac{E}{kT}}\, dE, \quad (E \geqslant (n+1)\varepsilon).$$

Diese beiden Ansätze entsprechen nun nicht nur nicht der natürlichsten Annahme über die a priori-Wahrscheinlichkeit („Gewichtsverteilung") auf der Energielinie, sondern sie sind überhaupt aus

[1] E. Császár, ZS. f. Phys. **14**, 342, 1923; **19**, 213, 1923.

keiner bestimmten Gewichtsverteilung ableitbar, weil sich aus ihnen für das Gewichtsverhältnis zweier gleich großer Energiegebiete im kontinuierlichen und im diskontinuierlichen Teil

$$\frac{\frac{\varepsilon}{kT}}{1-e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

ergibt, ein Wert, der zwar nicht von den beiden E-Werten abhängt (was allenfalls zulässig wäre), wohl aber explizite von T.

Meines Erachtens führt die Durchführung von Császárs Hypothese auf die Verteilung

$$dN_m = Ae^{-\frac{m\varepsilon}{kT}}\,dE, \quad (m\varepsilon \leqslant E < (m+1)\varepsilon, \quad m = 0, 1, 2 \ldots n),$$
$$dN = Ae^{-\frac{E}{kT}}\,dE, \quad (E \geqslant (n+1)\varepsilon),$$

wobei

$$A = \frac{N}{kT}\left\{\frac{\varepsilon}{kT}\,\frac{1-e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}}{1-e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} + e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}\right\}^{-1}.$$

Die Ausrechnung der Strahlungs- und Atomwärmeformel wird für diese Verteilung wegen des in A auftretenden Nenners sehr viel umständlicher. Ich habe sie nicht durchgeführt. Daß die quantitative Übereinstimmung mit Debyes Formel, also mit der Erfahrung, bestehen bleibt, halte ich für unwahrscheinlich.

Bemerkung zu einer Arbeit von F. v. Wiśniewski: „Zur Theorie des Heliums".

Von **W. Heisenberg** in Göttingen.

(Eingegangen am 21. Mai 1924.)

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung [1]) versucht Wiśniewski das Problem des angeregten Heliums auf neuartige Weise zu behandeln, und er behauptet, entgegen den Untersuchungen von P. Epstein [2]), A. Landé [3]), N. Bohr [4]), v. Vleck [5]), M. Born und W. Heisenberg [6]), O. Halpern [7]) bei Anwendung der bisherigen Prinzipien der Mechanik und Quantentheorie zu den richtigen Termwerten für das Parheliumspektrum zu kommen.

Es ist von vornherein klar, daß der Behandlungsweise Wiśniewskis, da er zu anderen Resultaten kommt als die bisherigen Autoren, eine unmechanische Annahme zugrunde liegen muß, wenn nicht zufällig die übereinstimmenden Resultate der bisherigen Heliumarbeiten alle auf demselben Fehler beruhen sollten. Die unmechanische Annahme besteht bei Wiśniewski darin, daß zwar die Wirkung des inneren Elektrons auf das äußere, nicht aber die Rückwirkung des äußeren auf das innere berücksichtigt wird. Dies hat aber unter anderem zur Folge, daß der Gesamtimpuls des Atoms nicht konstant ist.

Wenn es auch sicher ist, daß nur eine Abänderung der mechanischen oder quantentheoretischen Prinzipien zu einer Beschreibung des Heliumspektrums führen kann, so kann doch dieser Versuch Wiśniewskis kaum als gelungen bezeichnet werden, da die Konstanz des Gesamtimpulses durch die Auswahlregeln der Sommerfeldschen inneren Quantenzahl als bewiesen gelten muß, da ferner die Rechnungen Wiśniewskis keinen Anhaltspunkt geben für das Auftreten und Nichtkombinieren zweier Spektra Par- und Orthohelium und da schließlich die Wahl der Quantenzahlen, sowie die Zuordnung derselben zu Ortho- und Parhelium sehr willkürlich erscheint.

---

[1]) F. v. Wiśniewski, Phys. ZS. **25**, 135, 1924.
[2]) P. Epstein, Naturw. **6**, 230, 1918.
[3]) A. Landé, Phys. ZS. **5**, 114, 1920.
[4]) N. Bohr, Göttinger Vorträge (nicht veröffentlicht).
[5]) v. Vleck, Phys. Rev. **21**, 372, 1923.
[6]) M. Born u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **16**, 229, 1923.
[7]) O. Halpern, ebenda **18**, 344, 1923.

Es möge die Gelegenheit benutzt werden, einen Rechenfehler zu berichtigen, welcher in der Arbeit von Born und Heisenberg (l. c.) stehengeblieben ist. In der rechten Seite der Gleichung (14) dieser Arbeit ist das zweite Glied der rechten Seite von Gleichung (9) vergessen worden, so daß an Stelle des Faktors $-\frac{15}{8}$ im letzten Glied von (14) der Faktor $-\frac{1}{8}\left[15+\frac{27}{2(Z-1)}\right]$ zu treten hat. Dies führt keine qualitativen, wohl aber quantitative Änderungen in den Zahlen der numerischen Diskussion § 4 herbei. Hinsichtlich der Quantenbahnen § 5 bleiben jedoch alle quantitativen und qualitativen Resultate ungeändert bestehen.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

Über die Messung schwacher Radioaktivitäten und über die Radioaktivität der Alkalien und einiger anderer Substanzen.

Von **G. Hoffmann** in Königsberg i. Pr.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1924.)

Genügende Erhöhung der elektrometrischen Empfindlichkeit trennt α-Strahlen und $\beta\gamma$-Ionisationen und verfeinert die Untersuchung der Strahlungskomponenten erheblich (§ 1—5). Messungen an Kalium- und Rubidiumsalzen in sehr dünner Schicht; Natrium und Cäsium strahlungsfrei innerhalb der Maßgenauigkeit auch der gesteigerten Prüfung gegenüber; α-Aktivität bei allen Salzen sehr klein (§ 6—10). Unterscheidung der Strahlung von altem und frischem Blei (§ 11). α-Aktivität und Färbung von Flußspaten (§ 12). Registrierkurven (§ 13). Radiumgehaltsbestimmung nach der γ-Strahlenmethode (§ 14). Wirkung der Bleiabschirmung. Höhenstrahlung (§ 15).

Untersucht man schwache Ionisierungen in einem abgeschlossenen Raum mit genügend empfindlicher elektrometrischer Anordnung, so zerfällt der Ionisationsstrom dadurch sofort in zwei Komponenten, daß sich die durch einzelne α-Teilchen bedingten Ionenmengen als Ladungsstöße von der gleichmäßigeren $\beta\gamma$-Ionisation abtrennen. Diese Trennungsmöglichkeit gibt für die Problemstellung, ob außerhalb des Kreises der bekannten Radioelemente radioaktive Erscheinungen vorhanden sind, einen gangbaren, wenn auch nicht mühelosen Weg der Untersuchung. Die Art der Benutzung der α-Strahlenkomponente bei der Methode der Stoßgrößenverteilungskurve ist in früheren Arbeiten[1]) dargestellt worden. Konnte auch die Untersuchung nicht zu vollkommen gesicherten Resultaten geführt werden, zum Beispiel in der Frage der Radioaktivität des Platins[2]), so ist doch die prinzipielle Brauchbarkeit der Methode nachgewiesen, es handelt sich für die Weiterarbeit nur um eine statistische Untersuchung auf breiter Grundlage von genügend gehäuftem Beobachtungsmaterial. Unter Zurückstellung dieser viel Kleinarbeit fordernden Aufgabe wird in folgendem die $\beta\gamma$-Komponente untersucht. Auch hier gibt die Trennungsmethode eine nicht unbeträchtliche Erweiterung des Beobachtungsvermögens. Die Methode wird beispielsweise angewandt auf die Untersuchung der Alkalien. Um das Auftreten von Radioaktivität bei Kalium und Rubidium verständlich zu machen, haben

[1]) G. Hoffmann, Elster-Geitel-Festschrift, S. 435, 1915; Ann. d. Phys. **62**, 738, 1920.

[2]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **7**, 254, 1921.

St. Meyer und E. v. Schweidler[1]) bereits 1906 darauf hingewiesen, daß neben hohem Atomgewicht auch hohes Atomvolumen zu Radioaktivität Veranlassung geben könnte. Dann müßte aber neben Kalium und Rubidium auch das mit noch höherem Atomvolumen auftretende Cäsium Strahlung zeigen. Sie vermuteten, daß vielleicht die Cäsiumstrahlung sich wegen ihrer Weichheit der Beobachtung entzogen hätte, weil die Strahlung von Kalium zum Rubidium beträchtlich an Härte abnimmt. Vom Standpunkt des Rutherford-Bohrschen Atommodells dürfte freilich kein Zusammenhang sein zwischen Radioaktivität als Eigenschaft des Kernes und chemischen Ähnlichkeiten. Meine Untersuchung gibt in dieser Frage kein Anzeichen einer weichen Cäsiumstrahlung. Innerhalb der erreichten Empfindlichkeit wird auch die Frage der Existenz einer Strahlung des Natriums negativ entschieden. Ferner ergibt sich, daß Na, K, Rb und Cs keine α-Strahlung emittieren. Die Prüfungsmöglichkeit war in dieser Richtung sehr scharf. Die Versuchsanordnung gestattete weiter eine genaue Vergleichung der Aktivitäten von Kalium und Rubidium und eine exakte Prüfung, wie genau bei reinen Kaliumsalzen die Proportionalität zwischen Strahlung und Kaliumgehalt erfüllt ist. In §§ 11, 12 und 14 werden noch an einigen anderen Substanzen ausgeführte Messungen beschrieben.

1. Vergleich der Methoden. A. Einfache Meßmethode. Wir wollen zunächst im Schätzungswege die Vorteile der Trennungsmethode gegen die einfache Meßmethode ermitteln. Die zu untersuchende schwache $\beta\gamma$-Aktivität kann nur als Veränderung der unvermeidlichen überall vorhandenen allgemeinen Aktivität gemessen werden. Es handelt sich also stets um möglichst genaue Messung des Reststromes, um eventuelle Veränderungen exakt konstatieren zu können. Da in der Ionisationskammer der Reststrom sich bei der einfachen Meßmethode aus $\beta\gamma$-Strahlung und α-Strahlung zusammensetzt, so muß die Ionisationskammer so groß genommen werden, daß die Schwankung der α-Strahlung innerhalb der Meßzeit möglichst wenig in Frage kommt. Vergrößerung der Ionisationskammer steigert auch die $\beta\gamma$-Wirkung gegenüber der auf die Nachbarschaft der Wände beschränkten α-Strahlung. Die Größe des Ionisationsraumes fordert aber eine entsprechende Menge Untersuchungsmaterial. Untersucht man die Strahlung in einem Bergwerk mit meterdicken Salzschichten, so ist ein Ionisationsgefäß von 100 Liter Inhalt, wie es

[1]) St. Meyer und E. v. Schweidler, Wien. Ber. **115**, 83, 1906; Radioaktivität, 1. Aufl. 1916, S. 428.

Bergwitz[1]) mit großem Erfolg angewandt hat, von Nutzen. Bei mittleren Salzmengen sind wohl die Abmessungen einer Apparatur angebracht, wie sie Hahn und Rothenbach[2]) bei Untersuchung der Radioaktivität des Rubidiums verwenden: Größe des Bodens des Ionisationsraumes 30×30 cm, dort die Platte mit der zu untersuchenden Substanz überpulvert, Höhe 10 cm. Füllung Luft, Atmosphärendruck. Der Reststrom setzt sich für dieses Gefäß zusammen aus:

1. Wirkung der durchdringenden Strahlung . . . . (für 9000 ccm, 5 Ionisationen pro ccm und sec)	45000 Ionen/sec
2. α-Strahlenwirkung der Wand = 0,11 α-Teilchen/sec (für 2000 qcm, 1 qcm emittiert durchschnittlich in 5 Stunden 1 α-Teilchen; 100000 Ionisationen für 1 α-Teilchen)	11000 „
	56000 Ionen/sec

Die hier für die Strahlungen eingesetzten Zahlen sind Durchschnittswerte nach meinen Messungen, von denen nach meinen Erfahrungen im allgemeinen keine große Abweichung zu erwarten ist. Die erste Zahl ist auch in Übereinstimmung mit den Angaben von Bergwitz in der eben zitierten Arbeit. Und auch die zweite Zahl (Zahl der α-Teilchen von einer beliebigen Fläche emittiert, für die ich mit verschiedensten Materialien Messungen ausgeführt habe) ist bemerkenswerterweise in einer Überschlagsrechnung von Bergwitz in der gleichen Arbeit (S. 595 oben) übereinstimmend geschätzt worden.

Bei einer Summationsdauer der übergehenden Ladung von 15 Minuten würden in dieser Zeit 100 α-Teilchen im Durchschnitt den Ionisationsraum passiert haben. Dem entspricht eine wahrscheinliche Schwankung von $\frac{1}{\sqrt{100}} = 10$ Proz. der α-Strahlung $= 2$ Proz. der Gesamtionisation. Die Grenze der Meßgenauigkeit ist also eine Änderung des Reststromes um 2 Proz. = 1000 Ionen/sec. Würde man statt einer Viertelstunde eine volle Stunde summieren, so sinkt der Einfluß der α-Strahlenschwankung auf 1 Proz. des Reststromes, es müssen dann aber besondere Vorkehrungen getroffen werden, daß nicht die Schwankung anderer Faktoren, die den Reststrom bedingen, die Erhöhung der Meßgenauigkeit illusorisch macht.

[1]) K. Bergwitz, Elster-Geitel-Festschrift, S. 585, 1915.
[2]) Hahn und Rothenbach, Phys. ZS. **20**, 194, 1919.

B. Trennungsmethode. Bei der Abschätzung der Meßgenauigkeit der Trennungsmethode ist die Summationsdauer der Messung der $\beta\gamma$-Wirkung nicht durch äußere Umstände begrenzt, sondern liegt im Prinzip der Methode. Die Aufladung des Elektrometers unter $\beta\gamma$-Strahlenwirkung erfolgt gleichmäßig so lange, bis durch einen plötzlichen α-Strahlenimpuls das Instrument abgelenkt wird (vgl. die Registrierkurven). Wenn auch nun die Apparatur so eingerichtet wird, daß die erste Wirkung möglichst intensiv, die letztere Wirkung möglichst selten auftritt, so ist doch die Steigerung begrenzt. Denn will man den Ionisationsraum zur Verstärkung der $\beta\gamma$-Wirkung vergrößern, so wächst notwendig damit die Fläche der den Raum begrenzenden Metallteile, von denen die störende α-Ionisation ausgeht. Bei der benutzten Apparatur ist die α-Teilchenemission im ganzen auf etwa 3 bis 5 Emissionen pro Stunde reduziert, man kann also mit einer Summationsdauer von etwa 1000 Sekunden rechnen. Die Genauigkeit, mit der in diesem Zeitraum der Reststrom gemessen werden kann, ist nun nur bedingt durch Schwankung der $\beta\gamma$-Strahlung innerhalb dieser Zeit. Wir gelangen auf Grund der Versuchsdaten zu folgender Schätzung:

Reststrom, beobachtet . . . . . = 955 Ionen/sec
(kugelförmiger Ionisationsraum von 250 ccm Inhalt,
Füllung Kohlensäure, 1300 mm Druck, Bleimantel 3 cm).

Nehmen wir an, daß diese Ionen durch sekundäre β-Strahlen erzeugt werden und daß jedes β-Teilchen innerhalb des Ionisationsraumes etwa 500 Ionen erzeugt, so werden etwa zwei β-Teilchen pro Sekunde den Reststrom erzeugen. Innerhalb der Summationszeit werden 2000 β-Teilchen in Wirksamkeit kommen und die Schwankung entsprechend zu setzen sein $= \frac{1}{\sqrt{2000}} = 2{,}2$ Proz. Die prozentuale Meßgenauigkeit ist also gegen die einfache Meßmethode nicht gesteigert. Den 2,2 Proz. entspricht aber bei dem oben angegebenen Gesamtstrom ein Strom von 20 Ionen/sec. Das Verhältnis der bei den beiden Methoden als Grenze der Meßgenauigkeit anzusehenden Ionisationsströme ist also wie 50 : 1. Daher können bei der Trennungsmethode auch 50 mal kleinere Substanzmengen angewandt werden; z. B. entspricht der Stromstärke von 20 Ionen/sec nach meinen Messungen 0,3 mg Rubidium als an der Grenze der Nachweisbarkeit stehende Menge.

2. Versuchsanordnung I. Die Trennungsmethode wurde in zwei Anordnungen angewandt. Die erste Anordnung (I) läßt das

Präparat aus solcher Entfernung auf den Ionisationsraum wirken, daß die α-Strahlen des Präparates nicht an ihn heranreichen. Die Apparatur ist aus Fig. 1 ersichtlich. Dem Spezialelektrometer *E* ist ein aus zwei Hälften zusammengeschraubtes zylindrisches Druckgefäß aus Messing aufgesetzt. Innerhalb des Gefäßes ist die Drahtkugel *N* aus drei Drahtringen von 8 cm Durchmesser zusammengesetzt, die in drei zueinander senkrechten Ebenen angeordnet sind. An *N* wird eine Spannung von 240 Volt einer Batterie kleiner Akkumulatoren angelegt. Die in diesem inneren Raum sich bildenden Ionen bewirken zwischen *N* und der in der Mitte aufragenden Drahtelektrode einen Strom, der dem Elektrometer *E* mitgeteilt wird. Im übrigen Raum geht ein Strom zwischen *N* und dem abgeleiteten Messinggefäß über. Der in einer solchen Drahtkugel fließende Strom ist weitgehend frei von α-Ionisationen, wie in früheren Arbeiten gezeigt ist, wenn die Drahtringe durch Ätzen gereinigt sind und eine emanationsfreie Gasfüllung (frisch einer Bombe entnommen) verwandt wird. Damit der untere Teil der Mittelelektrode keine α-Stöße aufnimmt, ist er durch eine abgeleitete Drahtspirale geschützt. Im übrigen kann die Mittelelektrode keine Ladung aufnehmen, da der bei *Z* gelegene Zwischenteil zwischen den beiden Bernsteinisolatoren ebenso evakuiert ist, wie auch das darunter befindliche Elektrometer. Das zu untersuchende Salz wird auf einen Stanniolstreifen von 6 cm Breite und 50 cm Länge, der mit einer dünnen Lackschicht überzogen ist, aufgepulvert. Dieser Stanniolstreifen wird bei *P* durch einen Blechhalter im Kreisring gehalten. Das Gefäß wird evakuiert und dann mit Kohlensäure meistens bis zu einem Gesamtdruck von 1300 mm Hg gefüllt. Um die durchdringende Strahlung möglichst zu verringern, ist außen ein aus mehreren Teilen zusammengesetzter Bleimantel von 3 cm Dicke angeordnet. Über die Konstruktion des Spezialelektrometers wird auf die früheren Arbeiten verwiesen; es wird ein Flügelsystem von 5 mg Gewicht mit einem 4 qmm großen

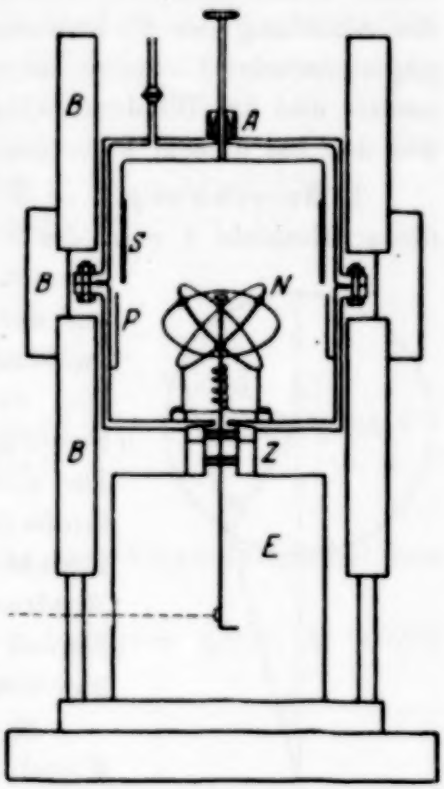


Fig. 1.

Spiegel an einem 0,003 mm dicken Wollastondraht hängend angewandt. Die Elektrometerbewegung wird mit einer Nitra-Spiraldrahtlampe auf Bromsilberpapier registriert. Ein Synchronmotor dreht die Registriertrommel mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 cm pro Minute. Eine Schaltuhr gibt durch Unterbrechen des Lampenstromes Minutenmarken und führt alle Stunde das Elektrometer durch zwei Stromschlüsse in die Ausgangslage zurück. Zu diesem Zweck sind alle Elektrometerverbindungen über eine Schaltwippe geführt, die durch Elektromagnete bewegt wird. Der erste Stromstoß bewirkt die Ableitung des Elektrometers, der zweite nach $^1/_4$ Minute in entgegengesetzter Richtung folgende Stromstoß das Isolieren des Instrumentes und das Wiederanlegen der vorher abgetrennten Hilfsspannung, wie das bei diesem Instrument notwendig ist.

3. Berechnung der Wirksamkeit von Anordnung I. Bei dieser Methode I wird die Strahlung des Präparates nicht voll ausgenutzt. Es kann einmal eine weiche β-Strahlung auf der zwischen Präparat und Ionisationsraum zwischengeschalteten Gasstrecke absorbiert werden, zweitens geht ein wesentlicher Teil der Strahlung am Ionisationsraum seitlich vorbei. Da eine mathematische Betrachtung über die Größe der durch den zweiten Umstand bedingten Reduktion der Wirkung zu einem geschlossenen Ausdruck führt und daher jederzeit leicht diesen Einfluß übersehen läßt, so sei diese Rechnung hier zunächst kurz angedeutet.

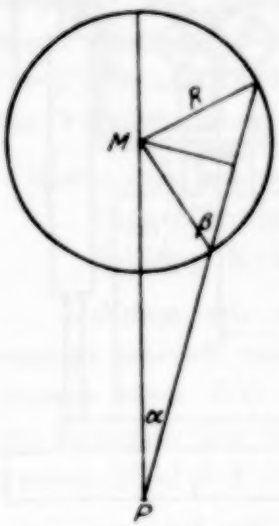


Fig. 2.

Es ist die Ionisierungsintensität in einer Kugel (Radius R, Zentrum M, vgl. Fig. 2) zu berechnen, wenn der Strahler (P) im Abstande a von der Kugel wirkt, unter der Annahme konstanter Ionisierung längs der Flugbahn (k Ionenpaare pro Zentimeter Bahn).

Das Präparat emittiere durchschnittlich z Teilchen pro Sekunde, dann werden unter einem Winkel, der zwischen α und $\alpha + d\alpha$ gegen PM liegt, $z \cdot \sin\alpha \cdot d\alpha$ Teilchen ausgesandt werden. Hat β die in der Figur angegebene Bedeutung, so bildet jedes derartige Teilchen $k \cdot 2R\cos\beta$ Ionenpaare.

Die zu berechnende Gesamtionisation ist gegeben durch das Integral

$$J = \int_0^{\alpha_0} z \cdot k \cdot 2R\cos\beta \cdot \sin\alpha \, d\alpha,$$

das bis zu dem Winkel α_0 zu erstrecken ist, derjenigen Richtung zugeordnet, die die Kugel streifend berührt.

Es ist aber

$$\sin\alpha = \frac{R}{a+R}\sin\beta = \varepsilon\sin\beta, \qquad \varepsilon = \frac{R}{a+R};$$

folglich wird

$$J = 2Rzk\varepsilon^2\int_0^{90}\frac{\cos^2\beta\sin\beta\,d\beta}{\sqrt{1-\varepsilon^2\sin^2\beta}}.$$

Durch die Substitution

$$x = \frac{\varepsilon\cos\beta}{\sqrt{1-\varepsilon^2\sin^2\beta}}$$

läßt sich der Integrand rational machen:

$$J = 2Rzk\frac{1-\varepsilon^2}{\varepsilon}\int_0^{\varepsilon}\frac{x^2dx}{(1-x^2)^2}$$

und das Integral ergibt sich zu

$$J = Rzk\left[1+\frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon}\log\text{nat}\left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)\right].$$

Liegt das Präparat der Kugel an ($a = 0$, $\varepsilon = 1$), so geht die Formel in den bekannten[1]) Ausdruck über:

$$J = R.z.k;$$

die Teilchen haben dann im Durchschnitt eine Flugweite gleich dem Kugelradius.

Ist das Präparat sehr weit entfernt, a groß gegen R, ε eine kleine Größe, so ergibt der Grenzübergang

$$J = \frac{2}{3}\frac{R^3z.k}{(a+R)^2};$$

die Strahlung nimmt dann ab mit dem Quadrat der Entfernung vom Kugelmittelpunkt, ist proportional dem Querschnitt der Kugel, die Strahlen sind innerhalb der Kugel parallel und ihre durchschnittliche Flugweite innerhalb der Kugel ist gleich $\frac{4}{3}R$.

Setzt man die Daten der benutzten Anordnung in die eben abgeleitete Formel ein, so ergibt sich, daß die Wirkung des Präparates nach Methode I etwa $^1/_5$ derjenigen ist, wenn das Präparat dem Ionisationsraum anliegt. Methode I ist geeignet bei Vorhandensein größerer Salzmengen und wenn man in sehr dünner Schicht das Präparat wirken lassen will.

---

[1]) E. v. Schweidler, Phys. ZS. **15**, 685, 1914.

4. Versuchsanordnung II. Daneben erweist sich aber bei Abwesenheit einer spezifischen α-Aktivität, oder bei einer sehr geringen α-Aktivität die Methode II als wertvoll, die darin besteht, daß das Präparat in geringer Menge auf eine kleine Blechplatte aufgetragen wird und unmittelbar an den Ionisationsraum herangebracht wird. Beschränkt man die Größe der Platte auf 10 qcm, was etwa $^1/_{20}$ der den Ionisationsraum umschließenden Kugelfläche ausmacht, so sind die von der Platte normalerweise ausgehenden α-Ionisationen noch so seltene Ereignisse, daß zwischen zwei Impulsen die $\beta\gamma$-Wirkung noch genügend genau gemessen werden kann. Praktisch wurde so verfahren, daß seitlich von N an einer vertikalen Achse zwei kreisrunde Kupferblechscheiben dicht aneinander befestigt wurden, von denen die eine mit Lack bestrichen und mit dem Präparat überpulvert war, während die andere Blechplatte blank geschabt war. Durch Drehung der Achse um 180°, was durch Zahnradübertragung bei geschlossenem Apparat von außen möglich ist, können die beiden Platten ausgetauscht und Unterschiede der Wirkung konstatiert werden. Die Platten sind mit N auf gleichem Potential. Die Methode II gestattet auch schwache α-Strahlung festzustellen, ebenso ist auch eine sehr weiche β-Strahlung, die nach Methode I nicht nachzuweisen wäre, weil die Reichweite mit der α-Strahlung vergleichbar wäre, hier noch erkennbar. Methode II ist also eine gute Ergänzung von Methode I.

5. Gang der Versuche. Da es sich bei den ganzen Untersuchungen um stundenlange Registrierungen handelt, kommt es vor allem auf die Erzielung möglichst geringer und möglichst konstanter Restaktivitäten an. Um größte Sauberkeit zu erzielen und um alle Störungen durch Veränderlichkeit der Kontaktpotentiale auszuschalten, ist das Messinggefäß innen vergoldet und auch die Drähte des Netzes N bestehen aus Gold. Läßt man nach dem Evakuieren des Messinggefäßes Kohlensäure aus einer handelsüblichen Bombe einströmen, so besteht in der ersten halben Stunde ein anfangs ziemlich kräftiger, etwa exponentiell abnehmender Strom. Nach Abklingen dieses offenbar durch Ionenbildung während des Einströmens bedingten Stromes bleibt dann, wie die Registrierungen zeigen, ein im wesentlichen durch die durchdringende Strahlung bedingter Reststrom übrig, dessen gleichmäßiger Verlauf durch vereinzelte α-Teilchen-Emissionen seitens des Netzes und seitens des Gases im Laufe der Stunden unterbrochen wird. Im Laufe von Tagen nehmen diese α-Teilchen-Emissionen an Häufigkeit zu, steigen auf etwa die drei- bis vierfache Zahl an — wahrscheinlich Entwicklung von Ra-Emanation aus dem Gefäßmaterial —, so daß es günstig ist, stets in frischer

Kohlensäure zu beobachten. Der gleichförmige Strom ist innerhalb eines weiten Bereiches der Gasdichte proportional. Üblicherweise wurde bei einem Druck von 1300 mm Hg bei 15° beobachtet. Diese Gasdichte war hoch genug, um alle α-Teilchen aus dem Messinggefäß vor Erreichen des Netzes abzubremsen, andererseits erwies sich zu hoher Gasdruck für den möglichst gleichförmigen Verlauf des Stromes ungünstig (vgl. § 13). Die Elektrometerempfindlichkeit ist innerhalb der sonst erreichten Beobachtungsgenauigkeit absolut konstant; zur Erzielung der Hilfsspannung dienten zehn große Cadmiumnormalelemente von kleinem inneren Widerstand. Die Versuchsanordnung war in früher angegebener Weise auf elektrische Elementarquanten (EQ) geeicht. Die Skale ist innerhalb des Bereiches der Registriertrommel fast linear, es war eine für den vorliegenden Zweck genügende, nicht sonderlich hohe Empfindlichkeit von 1 mm = 19100 EQ angewandt. Ohne äußeren Bleimantel betrug der gleichmäßige Gang des Elektrometers 8,98 Skalenteile pro Minute; hieraus berechnet sich (Netzvolumen 250 ccm) die Zahl der Ionen, die pro Kubikzentimeter gebildet wurden: $J = 11{,}4$ Ionen/ccm sec. Nach Umsetzen des aus fünf Teilen zusammengesetzten, etwa 3 cm dicken Bleimantels (vgl. Fig. 1 B, B) sank der gleichförmige Elektrometergang auf 2,97 Skalenteile/Min.; entsprechend $J = 3{,}78$ Ionen/ccm sec, stets bezogen auf den oben gegebenen Gasdruck von 1300 mm Hg. Der das Gefäß nur unvollständig umschließende Bleimantel reduzierte also die Wirkung der durchdringenden Strahlung auf $\frac{3{,}78}{11{,}4} = 33{,}1$ Proz.

Dieser gleichförmige Strom erwies sich als sehr konstant, wenn folgende Bedingungen erfüllt waren. 1. Die Bernsteinstücke, die den isolierten Teil tragen, müssen elektrisch ausgeruht sein. Ob dies der Fall ist, kann dadurch konstatiert werden, daß auch das Messinggefäß evakuiert wird. Bei ausgeruhten Isolatoren ergibt dann die Registrierung einen viele Stunden gleichförmigen Gang von beispielsweise 0,01 Skalenteile/Minute = 3,2 EQ/sec, einen Strom, der gegen die gemessenen Ströme auch als Korrektion nicht in Frage kommt. 2. Die Batterie kleiner Akkumulatoren für die Spannung von N muß sich nach Aufladung beruhigt haben und auf konstanter Temperatur sein. Durch Influenzwirkung gibt 0,01 Volt Änderung der Spannung von N einen Ausschlag von 1 mm des Elektrometers. Eine Temperatursteigerung der Akkumulatoren um 0,2° würde bei den angelegten 120 Zellen eine Spannungsänderung dieser Größe bewirken. Da der Beobachtungsraum gegen Temperaturänderungen sehr geschützt ist, wurde hierdurch meistens keine Störung bedingt.

6. Kalium. Eine erste Reihe von Versuchen bezog sich auf die Untersuchung der Aktivität verschiedener Kaliumsalze nach Methode I. Es wurden Salzproben untersucht, die von verschiedenen hiesigen Instituten von chemischen Firmen als purissimum bezogen worden waren. Die Salze wurden im Mörser auf passende Korngröße zerkleinert und entweder durch ein Drahtnetz auf die mit einer dünnen Lackschicht überzogene Stanniolschicht möglichst gleichmäßig gepulvert oder aber mit etwas Mastix und Alkohol zu einem streichfähigen Brei angerührt, der mit einem Pinsel fein verteilt wurde. Beide Methoden gaben bei geeigneter Wahl der Schichtdicke gute Resultate. Der Gang der Beobachtungen war dann der,

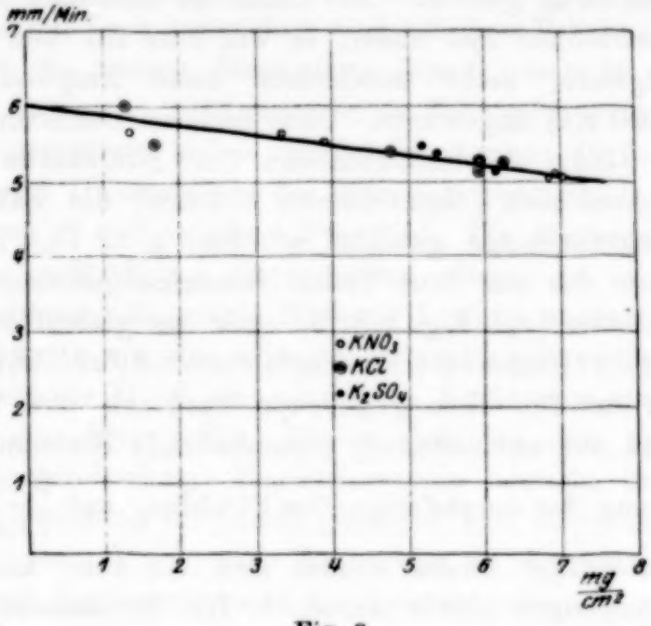


Fig. 3.

daß der mit Salz präparierte Stanniolstreifen morgens in den Apparat eingesetzt wurde, dieser zunächst evakuiert und dann mit Kohlensäure gefüllt wurde. Nach der notwendigen Beruhigungszeit wurde 6 bis 8 Stunden registriert, wobei das Salz wechselnd frei strahlte oder mit dem Schieber abgedeckt wurde. Die verschiedenen Kurven konnten unterschieden werden durch Einstellung einfacher, doppelter und dreifacher Minutenmarken der Schaltuhr. Durch Leerversuch wurde festgestellt, daß das einfache Heben und Senken des Schiebers für sich keinen Einfluß hatte. Die Messungen erhärteten das schon von anderen Arbeiten bekannte Resultat, daß die Strahlung dem Kaliumgehalt proportional ist. Neu ist bei den vorliegenden Beobachtungen die Möglichkeit, mit sehr dünnen Schichten zu operieren und dadurch die Einflüsse der Absorption der Strahlung innerhalb

der Substanz selbst sehr stark herabzusetzen. Wie genau die Messungen sich ausführen ließen, ist aus der beigefügten Fig. 3 ersichtlich. Als Abszisse ist die Schichtdicke aufgetragen in Milligramm Substanz pro Quadratzentimeter als Einheit, als Ordinate die durch die Strahlung bewirkte Erhöhung des Elektrometerganges in Skalenteilen pro Minute, dem Kaliumgehalt der Substanzen entsprechend, reduziert auf 1 g Kalium. Außer den durch vier verschiedene Salze erzielten Beobachtungspunkten (zwei Proben KNO_3, ferner K_2SO_4 und KCl) ist eine Gerade eingezeichnet, die die Messungen innerhalb der Beobachtungsfehler genügend genau interpoliert. Die den verschiedenen Salzen zugeordneten Punkte lassen keine irgend ein Salz auszeichnende Besonderheit erkennen. Die angewandten Salzmengen lagen zwischen 300 und 2000 mg, ausgebreitet auf einer Fläche von 300 qcm. Die den kleinsten Salzmengen entsprechenden Punkte zeigen eine erhebliche Streuung, während für die dickeren Salzschichten die Meßresultate bis auf 1 bis 2 Proz. gesichert sind.

Die an drei Kaliumsalzen nach Methode II ausgeführten Registrierungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

1. Material	2. Schichtdicke mg/qcm	3. Strom für 1 g K	4. α-Teilchen/qcm Stunde. Gas, Netz + Präparat	5. α-Teilchen/qcm Stunde. Gas, Netz + Cu-Blech	6. Differenz Kolonne 4 gegen 5	7. Reststrom mm/Min.
KCl . .	21,5	28,9	3,1	2,5	0,6	3,02
K_2SO_4 .	25,5	28,7	7,7	6,6	1,1	3,00
KNO_3 .	30,7	27,7	4,8	4,0	0,8	3,08

Es wurden 200 bis 300 mg Substanz auf die 10 qcm große Fläche fein verteilt. Der Strom für 1 g Kalium ist 5- bis 6mal so groß wie nach Methode I in Übereinstimmung mit den rechnerischen Überlegungen des § 3. Um die Zahl der α-Teilchen zu bestimmen, die von den einzelnen Salzproben emittiert werden, wird die Zahl der α-Teilchen-Emissionen verglichen mit der, die im Apparat bei Ersetzung der Salzplatte durch eine geschabte Kupferfläche auftritt (vgl. § 4). Die Differenz ist im Falle der Kaliumsalze gegen Kupfer positiv und lag bei den benutzten Proben auf 1 qcm Fläche reduziert zwischen 0,06 und 0,11 α-Teilchen pro Quadratzentimeter und Stunde. Das Kupferblech gibt für sich im Mittel eine Wirkung von 0,20 α-Teilchen pro Quadratzentimeter und Stunde und folglich besitzen die Kaliumsalzproben im gleichen Maße eine Aktivität von 0,26 bis 0,31. Nimmt man als Quelle dieser Aktivität eine Radiumbeimengung an, so berechnet sich unter Annahme einer inneren Reichweite der

Strahlung innerhalb des Kaliumsalzes von $2{,}75 \cdot 10^{-3}$ cm nach den Ansätzen von v. Schweidler[1]) der Radiumgehalt im Mittel zu $0{,}33 \cdot 10^{-12}$ g Ra/g Salz.

7. Natrium. Reine Natriumsalze erwiesen sich auch bei dieser verschärften Untersuchungsmethode sowohl nach Anordnung I wie II geprüft innerhalb der Versuchsfehler als strahlungsfrei. Nimmt man an, daß etwa eine Strahlung nach Art der Kaliumstrahlung von größerer Härte vorläge, so daß dickere Schichten sich noch in ihren Wirkungen addieren, so ergeben die negativen Resultate der Registrierungen nach Methode I als obere Grenze $^1/_{500}$ der Strahlung des Kaliums. Durch Methode II wäre auch eine weiche Strahlung erkennbar gewesen. Die Aktivität ist hiernach kleiner als $^1/_{500}$ der Strahlung des Rubidiums. Die α-Aktivität zweier reiner Natriumsalzproben (NaCl) ergaben gegen die Kupferplatte gemessen negative

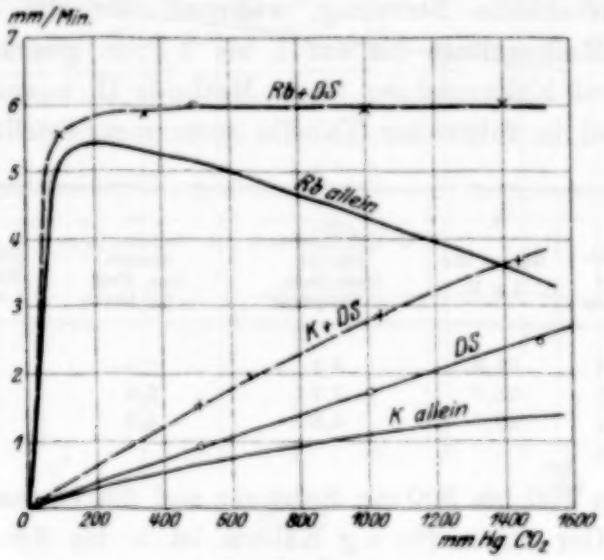


Fig. 4.

Differenzen; der entsprechende Radiumgehalt berechnet sich zu 0,15 bis $0{,}2 \cdot 10^{-12}$ g Ra/g Salz.

8. Rubidium. Bei der relativ starken Intensität der Rubidiumstrahlung konnten Beobachtungen mit sehr kleinen Mengen Substanz durchgeführt werden. Der Unterschied der Härte der Rubidium- und der Kaliumstrahlung tritt bei Methode I besonders augenfällig hervor, wenn man Messungen bei verschiedenen Gasdrucken ausführt. Die aus den Ergebnissen verschiedener Registrierungen zusammengestellte Fig. 4 hat als Abszisse den Kohlensäuredruck der Gefäßfüllung, hierzu als Ordinate den Strom in Skalenmillimetern pro Minute (1 mm = 19100 EQ).

[1]) v. Schweidler, Phys. ZS. **14**, 505, 1913.

Der mit DS bezeichnete Reststrom (durchdringende Strahlung) ist dem Gasdruck proportional. (Der Reststrom hat bei $p = 1300$ mm nicht den bei den anderen Messungen angegebenen Wert von etwa 3,0, da ein Kugelnetz von etwas kleinerem Volumen angewandt wurde.) Die aus dem beobachteten „Kalium + DS“ durch Subtraktion entstehende Kaliumkurve hat eine anfangs proportionale, dann langsamer ansteigende Druckabhängigkeit. Die in gleicher Weise gewonnene Rubidiumkurve (Gesamtmenge 200 mg, Schicht enthält 1,16 mg/qcm) steigt anfangs steil an, erreicht ein Maximum und fällt dann ab. Dieser Abfall wird dadurch bedingt, daß die zwischen Präparat und Ionisationsraum gelegene Gasschicht bei höherem Druck wesentliche Teile der Rubidiumstrahlung absorbiert, bevor sie den Ionisationsraum erreicht. Die mit Rubidium gewonnenen Meßdaten sind für beide Methoden in die Zusammenstellung des § 10 eingetragen. Auch bei den Rubidiumproben war die α-Aktivität gering, etwa der Kaliumaktivität gleich.

9. Cäsium. Die Untersuchung eines von Kahlbaum als chemisch rein bezogenen Cäsiumsalzes zeigte zunächst eine deutlich nachweisbare Strahlung, deren Charakter sich bei Prüfung mit verschiedenen Drucken nach Methode I der Rubidiumstrahlung ähnlich erwies. Wenn das Cäsiumsalz aus Stoffen gewonnen wird, die gleichzeitig Rubidium enthalten, so muß die Reinigung des Cäsiums von beigemengtem Rubidium wegen der chemischen Ähnlichkeit der beiden Elemente durch ziemlich umständliche Verfahren durchgeführt werden, die nur näherungsweise zum Ziel führen. Das Cäsiumsalz zeigte die Spektralreaktion des Rubidiums. Die Möglichkeit, daß die Strahlung durch beigemengtes Rubidium hervorgerufen war, lag also vor. Nach der Intensität der Strahlung mußte eine Verunreinigung mit etwa 3 Proz. Rubidium vorhanden sein. Die Entscheidung über die Herkunft der Strahlung ist in diesem Falle dadurch erleichtert, daß es ein Mineral Pollux gibt, ein Silikat von Aluminium und Cäsium ohne Rubidiumgehalt. Dieses sehr seltene Mineral wurde mir als glasklarer Körper (Anburne, Maine, U. S. A.) durch freundliches Entgegenkommen von Prof. Hahn und Frl. Prof. Meitner übermittelt. Bruchteile eines Grammes dieses Minerals wurden zerkleinert und ohne weitere Behandlung nach Methode II untersucht. Eine Strahlungswirkung wurde bei mehreren Registrierungen nicht beobachtet und aus diesem negativen Resultat ließ sich dann mit Benutzung des bekannten Cäsiumgehalts des Pollux eine obere Grenze für eine eventuelle Cäsiumstrahlung ableiten, wie das in die Zusammenstellung eingetragen ist.

10. Zusammstellung der Messungen an den Alkalien. Verhältnis zur Uranstrahlung. Die in der folgenden Tabelle zu-

sammengestellten Messungen sind alle mit einer Kohlensäurefüllung von 1300 mm Druck ausgeführt. Als Vergleichsobjekt wurde nach Methode I auch eine Messung mit einem wenige Milligramm Uranoxyd tragenden Film gemacht. Nach Methode II konnte mit Uran nicht gearbeitet werden wegen der störenden α-Ionisation. Das Verhältnis Rubidium zu Kalium wird nach Methode II größer gefunden als nach I, weil hier schon die Absorption der Gasschicht stark beeinflußt. Der letztere Wert übertrifft noch den von Campbell[1]) angegebenen 7:1. Auch unser Wert dürfte noch wegen der sehr weichen Rubidiumstrahlung zu klein sein.

Element	Methode I			Methode II		
	Schichtdicke in mg/qcm	Strom in Skalenteilen pro Minute für 1 g Element	Wert für Kalium gleich 1 gesetzt	Schichtdicke in mg/qcm	Strom in Skalenteilen pro Minute für 1 g Element	Wert für Kalium gleich 1 gesetzt
Natrium	50	$< 0{,}01$	$< 0{,}002$	13,5	$< 0{,}5$	$< 0{,}02$
Kalium	2	5,7	1	21,5	28,9	1
Rubidium . . .	1,2	23,2	4,1	15,0	218	7,6
Cäsium (unrein).	5,0	0,9	0,16	13,7	5,7	0,2
Cäsium (Pollux).	—	—	—	20,0	$< 0{,}8$	$< 0{,}03$
Uran	0,17	2640	460	—	—	—

Das Verhältnis Uran zu Rubidium ergibt sich wie 100:1. Hahn und Rothenbach[2]) vergleichen die Rubidiumstrahlung mit der ähnlich weichen Strahlung des UX_1. Da sich nach den dortigen Angaben UX_1 an der Gesamtstrahlung des Urans mit etwa $^1/_4$ beteiligt, so wäre das Verhältnis der Strahlung des Rubidiums zur Strahlung der Gleichgewichtsmenge des UX_1 wie 1:25. Zur Berücksichtigung der Absorption wäre noch etwa im Verhältnis 4,1:7,6 zu verkleinern und man würde so zum Verhältnis Rubidium zu UX_1 wie 1:14 gelangen. Diese Schätzung ist in Übereinstimmung mit Hahn und Rothenbach, die aus ihren Messungen 1:15 schätzen. Hahn ging bei seinen Bestimmungen der Absorption der Rubidiumstrahlung bis zu Schichtdicken von 3,0 mg/qcm Substanz herunter, einer Schichtdicke, bei der wegen der schwachen Gesamtwirkung schon eine erhebliche Meßungenauigkeit störte. Er gibt für den Absorptionskoeffizienten in Aluminium 350 cm^{-1}, für die Halbierungsdicke 0,020 mm Al an. Meine Messungen an Rubidium mit verändertem Druck, von denen

[1]) N. Campbell, Proc. Camb. Phil. Soc. **14**, 11, 1908.
[2]) O. Hahn u. M. Rothenbach, Phys. ZS. **20**, 194, 1919.

Fig. 4 ein Bild gibt und bei denen die Schichtdicke nur 1,2 mg/qcm betrug, geben schon bei sehr geringen Drucken eine maximale Wirkung der Strahlung. Berechnet man schätzungsweise mit dem von Hahn angegebenen Absorptionskoeffizienten die Lage des Maximums, so müßte es etwa bei 400 mm Druck liegen. Ich möchte daher schließen, daß noch eine sehr weiche Rubidiumstrahlung existiert, deren Absorptionskoeffizient sich aus der beobachteten Lage des Maximums auf etwa 900 cm^{-1} Aluminium, entsprechende Halbierungsdicke 0,008 mm Al, berechnet, die also der weichen Strahlung des Ra B analog wäre ($v = 1{,}09 \cdot 10^{10}$ cm/sec).

Das negative Resultat am Pollux schließt innerhalb der Versuchsgenauigkeit jede noch so weiche Strahlung des Cäsiums aus, die α-Teilchen-Emission störte nicht, da die durchschnittliche Zahl der Emissionen sogar kleiner war als bei der Kupferkontrollplatte.

11. Blei. Methode II gibt die Möglichkeit der Untersuchung verschiedener Bleiproben ohne komplizierte Bearbeitung. Aus dem hiesigen Prussia-Museum wurde mir ein Stück einer Urkundenkapsel aus Blei zur Verfügung gestellt, die in der Turmspitze eines vor 140 Jahren erbauten Tores eingeschlossen war. Dieses Bleistück wurde — nach Reinigung der Oberfläche durch Schaben — durch Hämmern gedehnt und als 10 qcm große Scheibe geprüft. Die abwechselnde Registrierung der α-Teilchen einmal der Bleischeibe, andererseits der geschabten Kupferplatte in frischer CO_2 ergab:

	Material	Gesamtzahl der α-Teilchen	Zahl der α-Teilchen pro Stunde u. qcm
die ersten zwei Stunden	Blei, alt	5	0,25
die folgenden drei Stunden	Kupfer	7	0,23
die folgenden drei Stunden	Blei, alt	10	0,33
am folgenden Tage mit frischer CO_2-Füllung:			
die ersten zwei Stunden	Kupfer	9	0,45
die folgenden drei Stunden	Blei, alt	9	0,30

Es ist also kein Unterschied in der Wirkung der beiden Metalle zu bemerken. Bei Vergleichung der Zahlen ist die wahrscheinliche Schwankung zu berücksichtigen. Bei zehn Emissionen ist mit $1/\sqrt{10} = 32$ Proz. Schwankung zu rechnen.

Ganz anders ist aber die Aktivität von gewöhnlichem Blei. Eine Probe aus Bleiblech, der Werkstatt entnommen und durch Schaben gereinigt, ergab:

Beobachtungszeit	Material	Gesamtzahl der α-Teilchen	Zahl der α-Teilchen pro Stunde und qcm
70 Minuten	Blei, gewöhnliches	48	4,1
110 „	Kupfer	8	0,44
65 „	Blei, gewöhnliches	53	4,9

Gewöhnliches Blei hatte also gegen Kupfer eine ungefähr zehnmal so große α-Aktivität, offenbar von einer Beimengung von isotopem Ra D herrührend. Dagegen zeigte altes Blei keine irgendwie die anderen Körper übertreffende Aktivität. Hierdurch werden frühere Versuche [1]) in einfacher Weise bestätigt.

12. Gefärbte Flußspate. In gleicher Weise ist Methode II auch für die Untersuchung von Mineralien zu verwenden. Durch freundliches Entgegenkommen von Herrn Prof. Eitel erhielt ich einige gefärbte Flußspate aus der Sammlung des hiesigen Mineralogischen Instituts als Material. Da es sich bei derartigen Verfärbungserscheinungen um komplizierte Vorgänge handelt, um deren Aufklärung sich besonders K. Przibram und seine Mitarbeiter [2]) verdient gemacht haben, so seien hier nur die Versuchsergebnisse kurz mitgeteilt. Es wurde etwa $^1/_3$ g Substanz im Mörser zerkleinert und durch doppeltes Aussieben ein ziemlich grobes Pulver hergestellt, das auf die frisch lackierte Metallplatte möglichst vollständig deckend aufgetragen wurde.

Die Ergebnisse der Registrierungen waren folgende:

Farbe und Aktivität einiger Flußspate.

Herkunft, Spezialbezeichnung und Färbung	Zahl der α-Teilchen pro Stunde und qcm		Ra-Gehalt in 10^{-12} g Ra pro Gramm Substanz
	Aktivität gegen Kupfer [3])	Gesamtaktivität	
Harz, mit Lagenstruktur, schwach hellgrün	+ 0,07 — 0,01	0,23	0,27
Cumberland, hellgrün	+ 0,12	0,32	0,38
Böhmen, Stinkfluß, dunkelviolett . .	+ 1,67 + 1,73	1,90	2,24

Der in der letzten Kolonne angegebene Radiumgehalt ist aus der Zahl der α-Teilchen in gleicher Weise berechnet wie in § 6. Die Färbung steigt mit dem Radiumgehalt. Der offenbar stark zer-

[1]) Elster u. Geitel, Phys. ZS. **9**, 289, 1908; McLennan, Phil. Mag. **14**, 760, 1907.

[2]) K. Przibram, ZS. f. Phys. **20**, 196, 1923.

[3]) Vgl. § 6.

setzte Stinkfluß gab beim Zerkleinern merklichen Geruch. Eine β-Strahlung wurde nicht bemerkt.

13. Beispiele von Registrierungen. Grenzen der Methode. Einfluß von Erschütterungen, Fernbeben. Die Figg. 5 bis 8 geben Ausschnitte aus Registrierblättern (Verkleinerung 7:5). Die Originalgröße der Blätter ist 50×20 cm. Die Elektrometerempfindlichkeit ist bei allen Blättern 1 mm = 19100 elektrische Elementarquanten.

Fig. 5 enthält als schwach geneigte Kurve die Wirkung der durchdringenden Strahlung, durch Bleimantel abgeschwächt (Bewegung 3,05 mm/Min.). Bei den stärker geneigten Kurven ist hierzu die Kaliumwirkung getreten (Neigung 6,70 mm/Min.), herrührend von 0,69 g K, enthalten in 1,80 g KNO_3, Druck im Gefäß 1300 mm Hg Kohlensäure. Anordnung nach Methode I.

Fig. 6 ist den Messungen an Rubidium bei vermindertem Druck entnommen. Aufnahme bei 400 mm Druck CO_2. Bei den mit geschlossenem Schieber aufgenommenen Kurven ist schon die α-Teilchen-Wirkung des Schiebers stark zu erkennen, weil bei diesem Druck der Abstand zwischen Schieber und Netz nicht genügt, um die α-Teilchen vom Netz fernzuhalten. Immerhin ist bei einigen ungestörten Minuten doch noch die Neigung von 0,90 mm/Min. zu ermitteln. Bei offenem Schieber tritt hierzu die Wirkung von 229 mg Rubidiumchlorid, in einer Schicht von 1,16 mg/qcm ausgebreitet, nach Methode I. Neigung 6,20 mm/Min. Die durch dieses viertel Gramm Rubidiumsalz bedingte Bewegung von 1 mm in 10 sec ist natürlich auch ohne Registrierung mit dem Auge bequem zu beobachten und zu messen und demonstriert die Empfindlichkeit der Methode.

Hauptaufgabe bei der Entwicklung der Methode ist die Erzielung möglichst geradlinig verlaufender Kurven. Es zeigten sich gelegentlich ziemlich beträchtliche Abweichungen. Beim Forschen nach der Ursache wurden Kontrollaufnahmen gemacht, von denen die nächsten Aufnahmen ein Bild geben. Fig. 7 ist eine Influenzierungsstromaufnahme. Instrument und Gefäß evakuiert. Am Netz übliche Batteriespannung. Elektrometerempfindlichkeit normal. Am Influenzierungsring eine im Laufe der Zeit gleichmäßig steigende Spannung von einigen Zehnteln Volt, abgegriffen von einem Walzenwiderstand, der vom Motor gleichmäßig gedreht. Die Aufnahme ist gemacht mit zwei verschiedenen Strömen im Walzendraht. Das Bild zeigt Geradlinigkeit, beweist Störungsfreiheit der Anordnung und geradlinige Elektrometerskale. Die auf diesem Bild bemerklichen kleinen Wellen im Abstand von vier bis fünf Minuten sind auf elektrische Schwingungen zurückzuführen, die bei dem automatischen Einschalten des Motors der Vor-

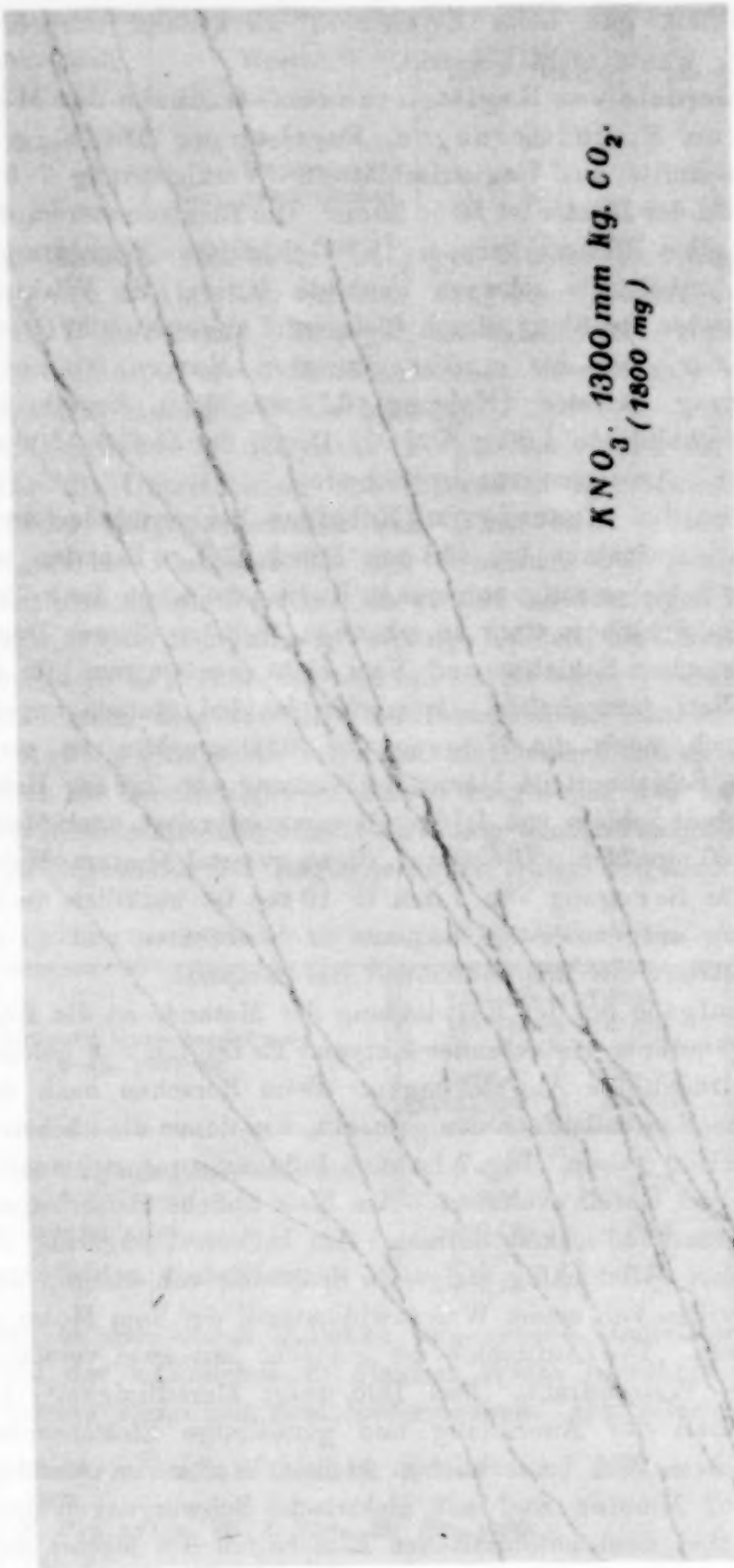


Fig. 5.

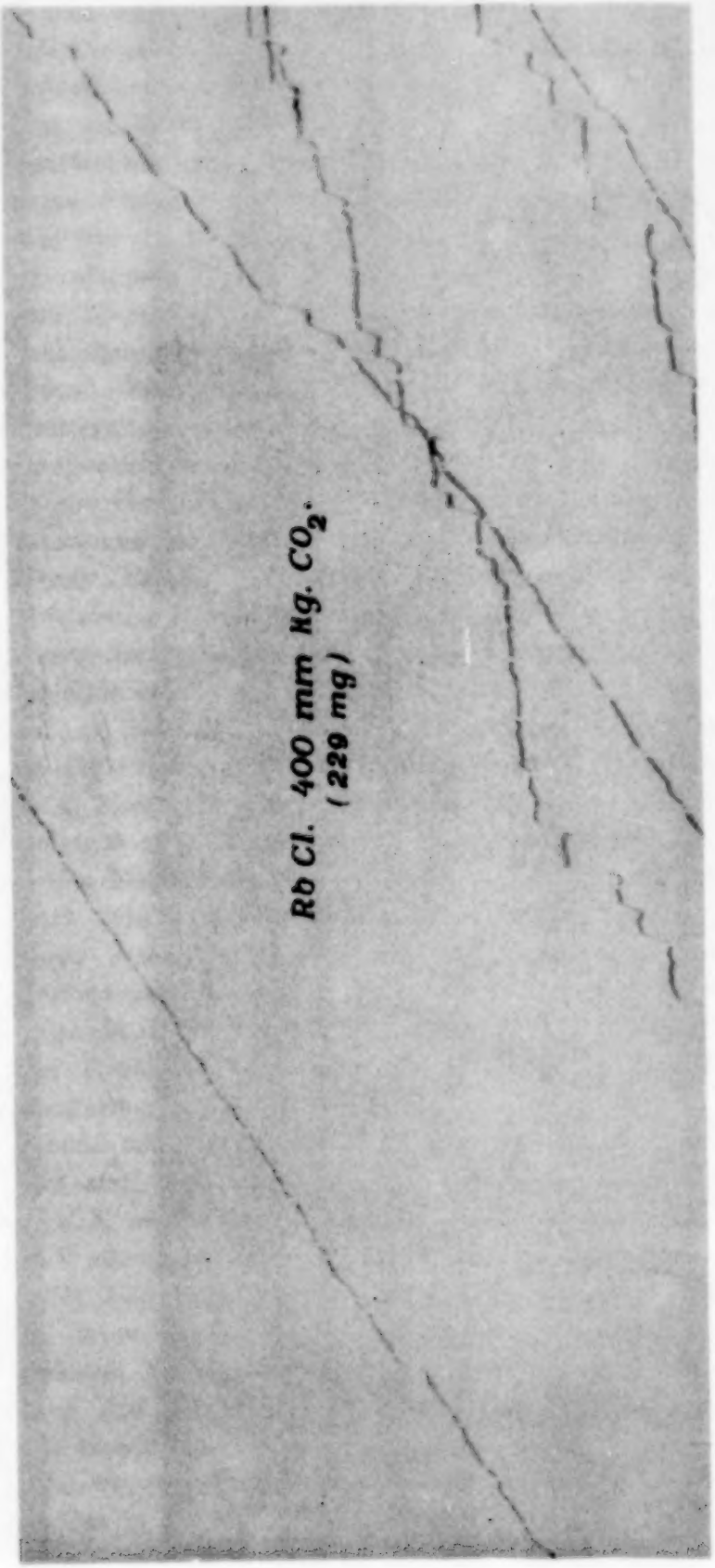


Fig. 6

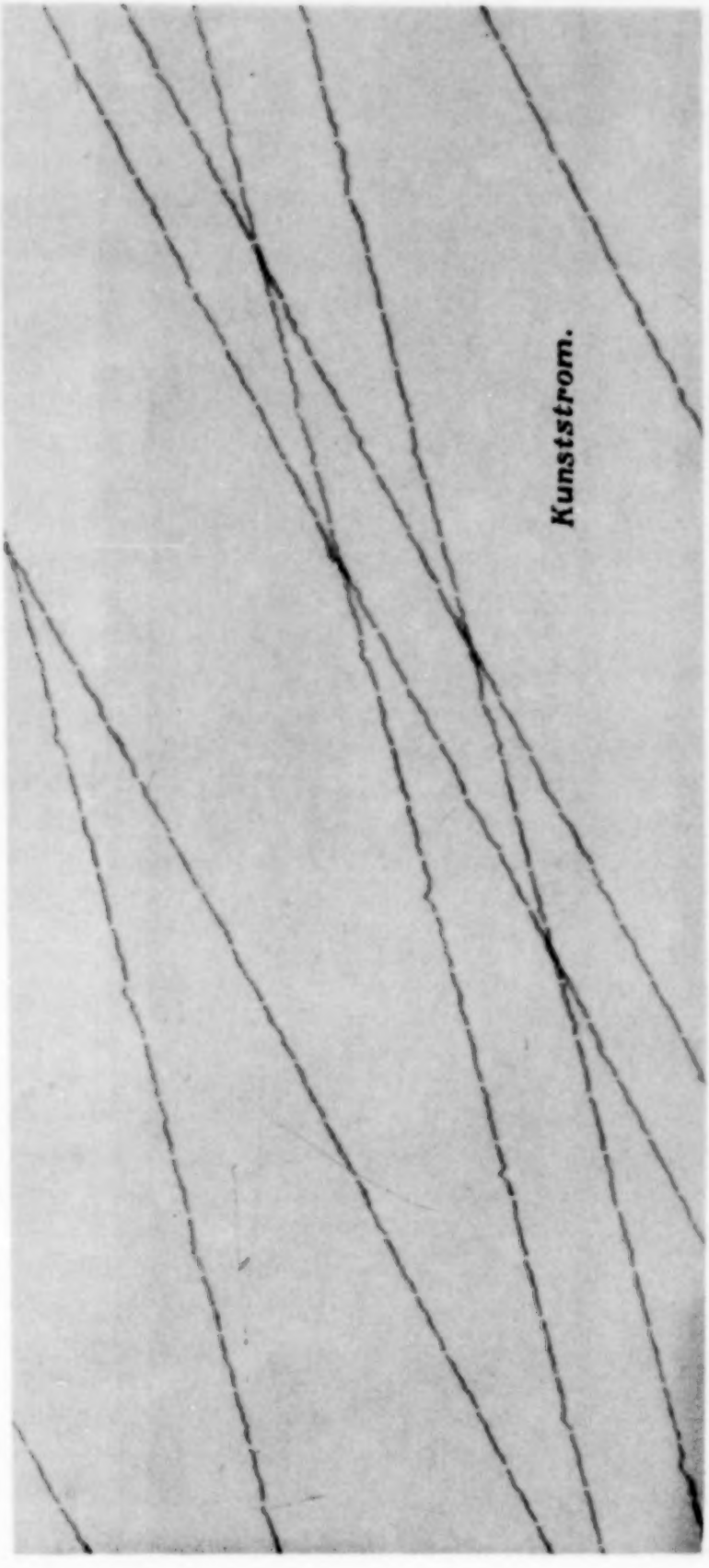


Fig. 7.

Fig. 8.

pumpe auftraten und die sich durch Induktion auf eine Leitung der Elektrometerspannungsschaltung übertrugen; natürlich durch entsprechende Vorkehrung leicht zu vermeiden.

Fig. 8 ist ein Ausschnitt aus einer zehnstündigen Registrierung der Elektrometerbewegung, wenn Elektrometer und Gefäß evakuiert sind, angelegte Spannungen und Empfindlichkeiten wie gewöhnlich. Um nicht die Kurven übereinander laufen zu lassen, war das Vakuum im Gefäß so eingestellt, daß noch ein kleiner Reststrom vorhanden war von etwa 1,5 mm in der Stunde gleich acht Elektronen/Sekunde. Man sieht aus dem Abstand der Registrierlinien voneinander, daß der Gang pro Stunde ein ziemlich gleichmäßiger ist und daß Störungen durch Erschütterungen relativ geringfügig sind.

Die gelegentlichen Störungen des geradlinigen Verlaufes der Kurven, die die Genauigkeit der Methode beeinträchtigen, sind nach diesen Erfahrungen nur auf Vorgänge im Ionisationsstrom selbst zurückzuführen. Es ist anzunehmen, da einige Teile des Gefäßes schwache elektrische Felder enthalten, daß hier die Ionen ihrer sofortigen Abscheidung entgehen, dann schwer beweglich werden durch Anlagerung und erst bei Weiterführung durch zufällige Luftströmungen zur Abscheidung gelangen. Bessernd müßte dann wirken und damit stimmt auch die experimentelle Erfahrung überein: 1. Reduktion des Gasdruckes, 2. Steigerung der Spannung am Netz. In der Wahl beider Mittel tritt aber Beschränkung ein, weil erstens das Gas die α-Teilchen vom Netz fernhalten soll und die $\beta\gamma$-Wirkung mit sinkendem Gasdruck abnimmt und zweitens bei hohen Spannungen, von Akkumulatoren erzeugt, die notwendige Konstanz der Spannungen wegen Temperaturschwankungen Schwierigkeiten macht (vgl. § 5). Durch genügende Häufung der Registrierungen und entsprechende Sichtung der Resultate kann man die Genauigkeit der Messungen erheblich steigern.

Der Einfluß von Bodenerschütterungen ist im allgemeinen nicht störend. Ein starkes Fernbeben wurde auf einer Registrierung am 3. Februar 1923, nachmittags 5 Uhr 38 Minuten mit 14 Minuten lang anhaltenden Wellenlinien bis zu 4 mm Amplitude aufgezeichnet. Nach Mitteilung der hiesigen Erdbebenstation (Dr. Errulat) handelte es sich um ein Beben, dessen Zentrum im nördlichen Pazifischen Ozean lag; im stärksten Teile des Bebens, der vom Elektrometer angezeigt wurde, schlug das Wiechertsche Pendel der Erdbebenwarte gegen die Sicherheitsanschläge.

14. Radiumgehaltsbestimmungen nach der γ-Strahlenmethode. Das in ein Gefäß zentral eingebaute Netz als Ionisations-

kammer, das in dieser Arbeit benutzt wird, ist auch ein empfindliches Mittel zur Prüfung des Radiumgehaltes von Substanzen nach der γ-Strahlen-Methode. P. Ludewig[1]) gab vor einiger Zeit eine gleichem Zwecke dienende Anordnung an unter Benutzung eines Wulfschen Strahlers. Er erhält für 1 g Pechblende eine Elektrometerbewegung von rund 5 Skalenteilen pro Stunde. Ein Stück Joachimsthaler Pechblende (60 g) auf meine Anordnung bei *A* (Fig. 1) gelegt, gibt eine Elektrometerwanderung von 4 Skalenteilen pro Sekunde (bei der angewandten oben gegebenen Empfindlichkeit des Instruments). Dabei muß die Strahlung von *A* aus erst durch die obere, aus 8 mm starkem Messing bestehende Gefäßwand hindurchdringen und wirkt auf das Netz in einer Entfernung von 16 cm Abstand von der Netzmitte. Dieser Umstand ist insofern günstig, als Verschiedenheit der Form des Präparates nicht so sehr in Frage kommt. Die ungefähre Gleichheit des Gehaltes an radioaktiven Substanzen der Pechblenden vorausgesetzt, ist also diese Anordnung etwa 50mal empfindlicher als jene. $^1/_{1000}$ mg Ra bei *A* hingebracht, gibt eine Bewegung von 32 Skalenteilen pro Minute, also eine mehr als 10mal so große Bewegung wie die durch Blei reduzierte durchdringende Strahlung. Der tausendste Teil dieser Menge gäbe durch γ-Strahlen wirkend eine Änderung des Reststromes von 1 Proz., wäre also bei Registrierung an der Grenze der Nachweisbarkeit.

15. Wirkung der Bleiabschirmung. Höhenstrahlung. Die durch die Bleiabschirmung erreichte bemerkenswert hohe Reduktion der Wirkung der durchdringenden Strahlung [vgl. § 5][2]) läßt es aussichtsreich erscheinen, die Versuchsanordnung zur Untersuchung der Höhenstrahlung heranzuziehen. Während v. Schweidler[3]) aus den älteren Versuchsdaten, besonders denen von Kolhörster, für den Masseabsorptionskoeffizienten dieser Strahlung den Wert $\mu/\varrho = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm^2/g berechnet (das würde anschaulich bedeuten: Reduktion der Strahlung auf die Hälfte durch eine Schicht von 1,2 m Wasser) und den Anteil dieser Strahlung an der Ionisation in Meereshöhe auf 1,4 Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde in Luft von Normaldruck bestimmt, ist nach den neueren Messungen von Kolhörster[4]) die Absorption dieser Strahlung sogar noch kleiner: $\mu/\varrho = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$ cm^2 g; Halbierungsschicht 2,6 m Wasser. Die beiden mit

[1]) P. Ludewig, ZS. f. Phys. **20**, 394, 1923.

[2]) Dieses Resultat steht nicht im Widerspruch zu den Messungen von Cooke (Phil. Mag. **6**, 265, 1903), der durch 3 cm Blei den Reststrom nur um 30 Proz. reduzieren konnte, weil er die α-Ionisation im Gefäß nicht in Abzug bringen konnte.

[3]) v. Schweidler, Elster-Geitel-Festschrift, S. 411, 1915.

[4]) W. Kolhörster, Berl. Akad. Ber. 1923, S. 366.

Kohlensäure von Normaldruck gefüllten Apparate Nr. 5 und 8 von Kolhörster zeigen in der Höhe des Jungfraujoches (3550 m) 4,1 bzw. 5,6 Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde Ionisierungsstärke durch Höhenstrahlung. Die zwischen Jungfraujoch und Meereshöhe gelegene Luftschicht hat ein Wasseräquivalent von 3,4 m, entsprechend ist die Höhenstrahlung auf 42 Proz. des Wertes auf der Höhe reduziert, also in den Apparaten auf 1,7 bzw. 2,4 Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde. Die frühere Schweidlersche Zahl für Ionisierung in Meereshöhe, in Kohlensäure von Normaldruck umgerechnet, würde ebenso 2,1 Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde ergeben. In Kohlensäure von 1300 mm Druck, wie ich sie verwende, müßte die Höhenstrahlung im Meeresniveau sogar mit 2 bis 3 Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde wirksam sein.

Nun zeigt meine Apparatur folgende Bilanz:

A. Gefüllt mit gewöhnlicher CO_2, die im Emanationsgleichgewicht mit der Umgebung steht. 1300 mm Druck.

Gesamtmessung.	Ionen/ccm . sec
1. α-Strahlung. Etwa 30 α-Teilchen pro Stunde durchschnittliche Ionisation	6,7
2. β-Strahlung + durchdringende Strahlung ohne Bleimantel	11,4
Gesamt	18,1

B. Gefüllt mit frischer Bomben-CO_2. 1300 mm Druck.

Trennungsmethode.	Ionen/ccm . sec
1. α-Strahlung als Stöße abgetrennt	—
2. β-Strahlung + durchdringende Strahlung durch 3 cm Bleimantel reduziert	3,8
Gesamt	3,8

Dieser Rest von 3,8 Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde müßte also nach obigen Zahlen sehr wesentlich durch die Höhenstrahlung bedingt sein. Die tägliche Schwankung der Höhenstrahlung — Kolhörster gibt unter Vorbehalt 15 Proz. Schwankung an — und Richtungseffekte würden merklich sein. In dieser Hinsicht sind Versuche mit starken Bleischirmen — 10 cm Blei müßten etwa 30 Proz. der Höhenstrahlung absorbieren — im Gange.

16. Die vorliegende Arbeit ist durch Zuweisung von Mitteln seitens der Helmholtz-Gesellschaft unterstützt worden, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt wird. Ferner sei außer den früher schon genannten Stellen auch dem chemischen Institut, speziell Herrn Prof. Eisenlohr gedankt für Gewährung von sachlicher Hilfe und Rat.

Für entgegenkommendste Bereitstellung der Institutmittel sei Herrn Prof. Kaufmann freundlichst gedankt.

Königsberg, Physikalisches Institut der Universität.

Über eine Methode zur Bestimmung des Streukoeffizienten und des reinen Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen.

[Aus dem Universitäts-Institut für physikalische Grundlagen der Medizin (Oswalt-Stiftung), Frankfurt a. M.]

Von **M. Blau** und **K. Altenburger** in Frankfurt a. M.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1924.)

Im nachfolgenden soll eine Methode beschrieben werden, die, allerdings ohne Berücksichtigung der durch den Streuvorgang selbst bedingten Wellenänderung der Strahlung, eine Bestimmung des Streukoeffizienten und reinen Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge gestattet. — Ferner soll über einige orientierende Vorversuche mit dieser Methode berichtet werden.

Die Angaben verschiedener Autoren über die Streukoeffizienten von Röntgenstrahlen weichen stark voneinander ab; die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse lassen weder eine eindeutige Gesetzmäßigkeit für die Abhängigkeit zwischen Streukoeffizienten und Atomnummer der streuenden Substanz, noch sein Verhalten in ein und derselben Substanz für verschiedene Strahlenhärten erkennen. Jedoch sprechen experimentelle Beobachtungen für eine Abnahme des Streukoeffizienten mit der Wellenlänge, und zwar vor allem im Gebiet der kurzwelligen Strahlung; jedenfalls sind die Streukoeffizienten der γ-Strahlung von RaC um ein beträchtliches kleiner als die den Röntgenstrahlen mittlerer Frequenz entsprechenden Werte. Eine eingehende Kritik der vorliegenden Versuchsergebnisse hat bereits Statz durchgeführt und deshalb soll hier nur auf die Arbeiten von Ishino[1]), Neukirchen[2]) und Statz[3]), von denen eine direkte experimentelle Bestimmung des Streukoeffizienten bzw. reinen Absorptionskoeffizienten vorliegt, etwas näher eingegangen werden.

Ishino bestimmt den Streukoeffizienten der γ-Strahlen von RaC, indem er die Absorberplatte einmal zur Messung der nach vorn gestreuten Strahlung (Austrittsstrahlung) dicht vor der Ionenkammer, das andere Mal zur Messung der nach rückwärts gerichteten Streustrahlung (Einfallsstrahlung) unmittelbar hinter dem Ionisationsgefäß aufstellt. Ishino konnte jedoch eine nach rückwärts gerichtete Streustrahlung nicht nachweisen; der Grund dafür liegt offenbar

[1]) Ishino, Phil. Mag. **33**, 129, 1917.
[2]) Neukirchen, ZS. f. Phys. **6**, 106, 1921.
[3]) Statz, ZS. f. Phys. **11**, 304, 1922.

darin, daß er bei allen Messungen die an der Rückwand seiner Aluminiumkammer ausgelöste gestreute Röntgen- und Elektronenstrahlung mitmißt, wodurch der eigentliche Effekt überdeckt wird. Auf die übrigen Fehler in der Versuchsanordnung Ishinos hat bereits Neukirchen hingewiesen und auch an dem Wert seines Streukoeffizienten in Aluminium $\frac{\sigma}{\varrho} = 0{,}045$, der in bezug auf die Rückstreuung nach den Angaben von Florance korrigiert ist, Kritik geübt.

Neukirchen findet, ebenfalls für γ-Strahlen von RaC,

$$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_{Al} = 0{,}0323 \pm 0{,}0004.$$

Er wendet eine schön durchdachte Methode an, die ihm ermöglicht, den Streukoeffizienten ohne irgendwelche Annahmen über den Mechanismus des Streuvorganges oder über die azimutale Verteilung der Streustrahlung zu finden, indem er nämlich aus der funktionalen Änderung der Intensitätsverhältnisse mit abnehmender Absorberdicke beim Grenzübergang zu Null den Streukoeffizienten ermittelt. Es drängt sich nur die Frage auf, ob nicht ein Teil der rückgestreuten Strahlung in der 2,6 mm dicken Bleikugel von 17 mm Durchmesser, die das Präparat umgibt, absorbiert wird und darum nicht in das Ionisationsgefäß gelangt; außerdem trägt die 2,5 mm starke Bleiplatte, die dauernd vor der Ionenkammer aufgestellt ist, den theoretischen Forderungen seiner Methode nicht genau Rechnung.

Durch Statz wird die Methode Neukirchens mit entsprechender Abänderung der Versuchsanordnung auf Röntgenstrahlen angewendet. Nur muß in diesem Falle der Einwand gemacht werden, daß das kugelförmige Ionisationskämmerchen von 1 cm Durchmesser in bezug auf die Absorberkugel von 2 cm Innendurchmesser nicht mehr als punktförmig angesehen werden kann und daher die für die Methode wesentliche Annahme, daß für jedes in der Absorberkugel weggestreute elementare Strahlenbündel ein und nur ein entsprechendes Strahlenbündel in das Ionisationsgefäß gelangt, nicht mehr zu Recht besteht. Allerdings dürfte es aus Gründen der Isolation usw. sehr schwierig sein, eine noch kleinere Ionenkammer zu bauen. Eine weitere eventuelle Fehlerquelle kommt durch die mit einer Bleihülle, welche dicht an die Absorberkugel herangeführt ist, geschützte Zuleitung zum Elektroskop in die Messung hinein, da hierdurch die Streuverteilung geändert werden kann und außerdem, namentlich bei der härtesten von Statz verwendeten Strahlenart, die Möglichkeit einer erregten charakteristischen Bleistrahlung nicht ausgeschlossen erscheint.

Eine brauchbare Lösung, die alle diese Schwierigkeiten umgeht, wäre, an Stelle des Ionisationskämmerchens in das Innere der Absorberkugel ein photographisches Kügelchen zu bringen, dessen jeweilige Schwärzungen an Hand einer experimentellen Schwärzungsskale ausgewertet werden können.

Statz gibt an, daß er den Schwächungskoeffizienten aus Messungen gefunden hat, bei denen der Abstand Röhre–Ionisationskammer so groß gewählt war, daß der Divergenzwinkel der Strahlung nur etwa $^1/_2{}^0$ betrug. Trotzdem ist der Schwächungskoeffizient, namentlich der härtesten Strahlungsart, die Statz verwendet (bei etwa 180 kV Transformatoren-Scheitelspannung), so auffallend klein, selbst wenn man die starke Filterung berücksichtigt, daß man ihn nur durch die Annahme, daß Streustrahlung mitgemessen wird, erklären kann. Dafür spricht auch, daß Statz trotz der guten Filterung, wie er selbst erwähnt, scheinbar keine praktisch homogene Strahlung erzielt; mit steigender Absorberdicke wächst die Streustrahlung anfangs an und verkleinert dadurch scheinbar den Schwächungskoeffizienten. Die Ergebnisse Statzs für Schwächungs-, Absorptions- und Streukoeffizienten in Aluminium mit 0,6 Sn + 0,5 Zn + 1 Al als Homogenisierungsfilter sind folgende:

Nr.	$\frac{\vartheta}{\varrho}$	$\frac{\mu}{\varrho}$	$\frac{\sigma}{\varrho}$
1	0,137	0,0074	0,130
2	0,227	0,066	0,161
3	0,309	0,162	0,147
4	0,820	0,664	0,156
5	1,44	1,18	0,26

Die Versuche mit harten Röntgenstrahlen wurden an dem Intensivreformapparat der Veifawerke, die mit weicheren Strahlen (4, 5) am Induktorium von Klingelfuss durchgeführt.

Die Methode, die wir durchzuführen beabsichtigten, hat dasselbe Prinzip zur Grundlage, das Ishino zur Messung der Streukoeffizienten der γ-Strahlen anwendete: Es wird 1. die ganze von einem schmalen homogenen oder monochromatischen Parallelstrahlenbündel in einer praktisch unendlich ausgedehnten Absorberplatte nach vorn gestreute Strahlung (Austrittsstrahlung), 2. die von einer genau gleichen Platte (gleiches Material, gleiche Dimensionen) nach rückwärts gerichtete Streustrahlung (Einfallsstrahlung) und 3. die ungeschwächte Primärstrahlung J_0 gemessen. (Vergleiche die schematische Zeichnung Fig. 1: Messung 1 mit Platte I, Messung 2 mit Platte II, Messung 3 ohne Absorberplatte.) Im ersten Fall erhält

man dadurch $J_1 = J_0 e^{-gD} + J_0 S_v$, im zweiten Fall $J_2 = J_0 + J_0 S_r$ (wenn man von der Intensitätsänderung der Primärstrahlung nach dem quadratischen Abstandsgesetz absieht, was bei großen Entfernungen Röhre–Ionisationsgefäß ohne weiteres gestattet erscheint); dabei bedeuten g den Abschwächungskoeffizienten, S_v bzw. S_r den Bruchteil der unter 90° nach vorne bzw. rückwärts gestreuten Strahlung, welche nach Absorption in der betreffenden Filterplatte in das Ionisationsgefäß gelangt. $(S_v + S_r)$ ist für eine bestimmte Strahlenhärte vom Material und von der Schichtdicke des Meßfilters abhängig; für $D = 0$ wird $(S_v + S_r)$ ebenfalls gleich Null. Im Grenzfall für unendlich kleine Schichtdicken gibt $J_0(S_v + S_r)$ die gesamte in dieser Schichtdicke erregte Streustrahlung an, da der Bruchteil der in einer unendlich dünnen Absorberplatte absorbierten Streustrahlung unendlich klein von höherer Ordnung wird. Im Grenzfall muß daher entsprechend den Ansätzen Neukirchens $\lim_{D=0}[J_0 e^{-gD} + J_0(S_v + S_r)]$ dem Intensitätswert der durch reine Absorption geschwächten Primärstrahlung gleich werden. Bezeichnet man den reinen Absorptionskoeffizienten mit μ, so gilt:

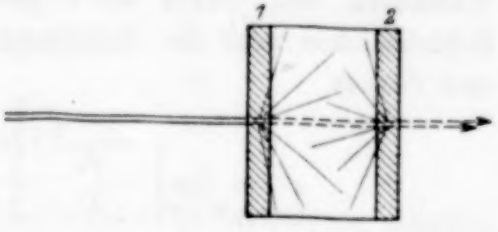


Fig. 1.

$$\mu = g - \lim_{D=0} \frac{1}{D} \log \text{nat} \left[1 + \frac{S_v + S_r}{e^{-gD}}\right]$$

und

$$g - \mu = \sigma = \lim_{D=0} \frac{1}{D} \log \text{nat} \left(1 + \frac{S_v + S_r}{e^{-gD}}\right).$$

Wegen $S_v + S_r = 0$, für $D = 0$ erhält man

$$\sigma = \lim_{D=0} \frac{\frac{d}{dD} \frac{S_v + S_r}{e^{-gD}}}{1 + \frac{S_v + S_r}{e^{-gD}}} = \left[\frac{d}{dD} \frac{(S_v + S_r)}{e^{-gD}}\right]_{D \to 0} = \left[\frac{d}{dD} (S_v + S_r)\right]_{D \to 0};$$

das heißt, der Streukoeffizient ist zahlenmäßig gleich der Tangente im Ursprung derjenigen Kurve, die $(S_v + S_r)$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke wiedergibt. Somit ergibt sich aus der Aufnahme der Kurve $(S_v + S_r)$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei Kenntnis des Abschwächungskoeffizienten der Wert des Streukoeffizienten, ohne daß spezielle theoretische Annahmen über die Streufunktion usw. notwendig waren. Entsprechend ergeben

$$\left[\frac{d}{dD} (S_v)\right]_{D \to 0} = \sigma_1 \quad \text{bzw.} \quad \left[\frac{d}{dD} (S_r)\right]_{D \to 0} = \sigma_2$$

die Streukoeffizienten der in den Halbraum nach vorn bzw. nach rückwärts gestreuten Strahlung. Ist g aus Abschwächungsmessungen bekannt, so ist der reine Absorptionskoeffizient μ durch $g - \sigma = \mu$ gegeben.

Man kann aber den reinen Absorptionskoeffizienten nach dem Verfahren von Statz auch direkt finden: Für unendlich dünne Schichtdicken muß die Beziehung $J_1 + (J_2 - J_0) = J = J_0(1 - \mu dx)$ und daraus

$$\mu = \lim_{D=0}\left[\frac{\frac{J_0 - J}{J_0}}{D}\right] = \left[\frac{d}{dD}\left(\frac{J_0 - J}{J_0}\right)\right]_{D\to 0}$$

gelten. Trägt man demnach $\frac{J_0 - J}{J_0} = f(D)$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf, so ist der reine Absorptionskoeffizient

$$\mu = [f'(D)]_{D\to 0}$$

gleich der Neigung der Kurve $f(d)$ im Nullpunkt.

Auf diese Weise ist der reine Absorptionskoeffizient ohne Kenntnis des Abschwächungskoeffizienten ermittelt; aus der Kenntnis des Abschwächungskoeffizienten ergibt sich dann ohne weiteres der Streukoeffizient. Die beiden Methoden gleichzeitig angewendet, liefern demnach eine gewisse Kontrolle, inwieweit die Messung des herangezogenen Abschwächungskoeffizienten richtig war; weil der reine Absorptionskoeffizient, nach der zweiten Methode (Statz) bestimmt, die Kenntnis des Abschwächungskoeffizienten nicht voraussetzt, kann dieser dann und nur dann richtig sein, wenn jener mit dem nach der ersten Methode (Neukirchen) gefundenen Absorptionskoeffizienten übereinstimmt. Der Schar der Kurven $(S_v + S_r)$ mit dem Parameter g sind verschiedene Werte von σ zugeordnet. Für die wahre $(S_v + S_r)$ Kurve muß die Differenz: Parameter g minus zugeordnetes σ gleich sein dem nach der zweiten Methode gefundenen μ-Wert.

Außerdem hat die vorgeschlagene Methode den Vorteil, daß sie, wie weiter unten ausgeführt ist, rechnerisch verfolgt werden kann, wenn ein bestimmtes Verteilungsgesetz für die Streustrahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel angenommen und vorausgesetzt wird, daß die Streustrahlung von derselben Härte (charakterisiert durch den Abschwächungskoeffizienten) ist, wie die Primärstrahlung. Da man die jeweils ins Meßgefäß gelangende Streustrahlung $J_0(S_v + S_r)$ sowohl in Abhängigkeit von der Schichtdicke als auch in Abhängigkeit von der Strahlenhärte experimentell feststellen kann, hat man

die Möglichkeit, die obigen Festsetzungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, bzw. sie durch geeignete experimentell gestützte Annahmen zu ersetzen. Einen gewissen Aufschluß über die Funktion der azimutalen Streuverteilung in Abhängigkeit von der Strahlenhärte kann man durch Ermittlung der Verhältnisse

$$\frac{\left(\frac{dS_v}{dD}\right)_0}{\left(\frac{dS_r}{dD}\right)_0} = \frac{\sigma_{90}\int_0^{\pi/2} F_1(\vartheta)\,d\vartheta}{\sigma_{90}\int_{\pi/2}^{\pi} F_2(\vartheta)\,d\vartheta} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2},$$

bzw. der Differenzen $\sigma_1 - \sigma_2$ für verschiedene Strahlenhärten erhalten.

Eine Berechnung der Vorder- und Rückstreuung wird möglich, wenn man den Fall ins Auge faßt, daß ein paralleles, äußerst schmales homogenes Strahlenbündel auf eine unendlich ausgedehnte planparallele Platte von der Dicke D senkrecht auffällt. Es soll für diesen einfachsten Fall die Intensität der gesamten aus der Vorderseite und Rückseite der Platte austretenden Streustrahlung $J_0 . S_v$ und $J_0 . S_r$ ermittelt werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß der Streukoeffizient eine Funktion des Winkels ϑ zwischen Primärstrahl und Streurichtung ist und daß die Form dieser Funktion von der Atomstruktur des Plattenmaterials und der Wellenlänge λ der Primärstrahlung abhängt. Für ganz kurze Wellenlängen kann man im Sinne der alten Streutheorie von Debye[1]) die Streuung mit Ausnahme eines sehr kleinen Winkelbereiches in der Richtung des Primärstrahles universell für alle Elemente proportional $(1 + \cos^2\vartheta)$ setzen und entsprechend der Methode von Glocker und Kaupp[2]) der erhöhten Streuwirkung im erwähnten Winkelbereich nachträglich durch die Ermittlung des Streuzusatzes Rechnung tragen. Dabei soll von einer Änderung der Härte der Streustrahlung im Sinne der neuen Theorie von Debye[3]) für die Berechnung von $J_0 S_v$ und $J_0 S_r$ abgesehen werden.

Beim Auftreffen der primären Röntgenstrahlung von der Intensität J_0, deren Richtung die x-Richtung eines Systems sein möge, wird demnach zunächst bei Vernachlässigung des Streuzuschlages ein Element von der Längenausdehnung dx in den Raumwinkel dw der Vorderseite der Platte die Energie

$$J_0 e^{-\mu x} . s_{90} (1 + \cos^2\vartheta)\, e^{-\frac{(D-x)\cdot\mu}{\cos\vartheta}} . 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta$$

[1]) Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915.
[2]) Glocker und Kaupp, Phys. ZS. **22**, 200, 1921.
[3]) Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

streuen. — Für die gesamte in der Richtung der Primärstrahlung aus der Platte austretende Streustrahlung folgt dann:

$$J_0 S_v = 2\pi s_{90} J_0 \int_0^D e^{-gx} dx \int_0^{\pi/2} (1+\cos^2\vartheta)\sin\vartheta\, e^{-\frac{(D-x)g}{\cos\vartheta}} d\vartheta. \qquad (1)$$

Nennt man α den Supplementärwinkel von ϑ, so ergibt sich für die gesamte aus der Rückseite der Platte austretende Streustrahlung

$$J_0 S_r = 2\pi s_{90} \cdot J_0 \int_0^D e^{-gx} dx \int_0^{\pi/2} (1+\cos^2\alpha)\sin\alpha\, e^{-\frac{gx}{\cos\alpha}} d\alpha. \qquad (2)$$

Die Integrale (1) und (2) sind Spezialfälle der beiden Integrale, die Glocker und Kaupp in der erwähnten Arbeit aufgestellt haben, welche als Ziel die Lösung eines Problems verfolgt, das in gewissem Sinne dual zur gegebenen Aufgabe ist, nämlich die Berechnung der gesamten Streustrahlung, die nach einem Punkt außerhalb einer von einem parallelen Röntgenbündel in seiner gesamten Vorderseite getroffenen Platte von der Dicke D hingelangt. Die Auswertung der Integrale ergibt nach langwieriger Rechnung bei wiederholter Anwendung von Partialbruchzerlegungen und bei Berücksichtigung der Beziehungen:

$$\lim_{x=0}[\log \text{nat}\, x - Ei(-x)] = -0{,}5772\ldots \quad \text{(Eulersche Konstante)}$$

und

$$Ei(-x) - Ei(-2x) = \log \text{nat}\, {}^1/_2,$$

wobei $Ei(-x) = -\int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx$ das Exponentialintegral bedeutet:

$$J_0 S_v = \frac{2\pi s_{90} J_0}{6g} e^{-gD}\{6{,}9264\ldots + 12\log \text{nat}\,(gD) - 4gD + (gD)^2 + Ei(-gD)\cdot e^{gD}\cdot[-12 + 12gD - 3(gD)^2 + (gD)^3]\}. \qquad (1a)$$

$$J_0 S_r = \frac{2\pi s_{90} J_0}{6g}\{2{,}6824\ldots + 12\,Ei(-2gD) - Ei(-gD)\cdot e^{-gD}[12 + 12gD + 3(gD)^2 + (gD)^3] - e^{-2gD}[11 + 2gD + (gD)^2]\}. \qquad (2a)$$

Die Werte (1a) und (2a) sind dieselben, die man aus den Lösungen der beiden Integrale von Glocker und Kaupp erhält, wenn man darin die Werte $\Theta = 90$ und $C = 0$ setzt und die verschiedenen vorkommenden Ausdrücke für A, B usw. entsprechend berücksichtigt [1]).

---

[1]) In der Arbeit von Glocker und Kaupp ist ein Druckfehler zu berichtigen: In der Gleichung (21) S. 204 muß es statt $6\mu D^{-6}$ im vorletzten Gliede $6\mu D - 6$ heißen.

Die Resultate (1a) und (2a) müssen noch eine Korrektur in bezug auf die Zusatzstreuung in dem Winkelbereich $\vartheta = 0^0$ bis $\vartheta = \psi^0$ erfahren. Entsprechend der Methode von Glocker und Kaupp hat man zu berücksichtigen, daß die Streukoeffizienten in der Richtung $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \psi$ durch $\sigma_0 = s_0 + s_z$ und $\sigma_\psi = s_\psi$ gegeben sind, wobei s_0 und s_ψ die Koeffizienten bei der bisher zugrunde gelegten Verteilung und σ_0 und σ_ψ die Werte bei der tatsächlichen Verteilung bedeuten sollen. Im Gebiet $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \psi$ kann man nun näherungsweise den zusätzlichen Streukoeffizienten überall durch den Mittelwert $s_z/2$ ersetzen. Durch diese Änderung in der Art der azimutalen Verteilung der Streustrahlung wird auch der Streukoeffizient σ als Maß für die gesamte nach allen Richtungen des Raumes ausgesandte Streustrahlung eine Änderung erfahren; infolgedessen wird auch der Bruchteil der Streuung in einer beliebigen Richtung, z. B. $\vartheta = 90^0$, ein anderer, und statt $s_\vartheta = s_{90}(1 + \cos^2\vartheta)$ ist nunmehr $\sigma_\vartheta = \sigma_{90}(1 + \cos^2\vartheta)$ zu setzen. Der gesamte Streukoeffizient σ ist jetzt mit Rücksicht auf diesen Streuzusatz definiert durch

$$\sigma = \int_0^\psi 2\pi \frac{s_z}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta + \int_0^\pi 2\pi\sigma_\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta = 2\pi\sigma_{90}({}^8/_3 + \alpha\delta), \qquad (3)$$

worin $\delta = 1 - \cos\psi$ und $\alpha = \dfrac{s_z}{2\sigma_{90}}$ sind.

Zufolge der letzten Gleichungen hat man in (1a) und (2a)

$$2\pi s_{90} \text{ durch } 2\pi\sigma_{90} = \frac{\sigma}{{}^8/_3 + \alpha\delta}$$

zu ersetzen.

Diese Änderung in (2a) angebracht, ergibt den endgültigen Wert für die Rückstreuung $J_0 S_r$; für die Größe $J_0 S_v$ der Vorderstreuung ist noch zu berücksichtigen, daß außerdem noch der erwähnte Streuzuschlag Δ hinzukommt. Seine Größe ist:

$$\Delta = 2\pi \frac{s_z}{2} J_0 \int_0^D e^{-gx}\, dx \int_0^\psi e^{-\frac{D-x}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta\, d\vartheta$$

$$= 2\pi \frac{s_z}{2} J_0 e^{-gD} \cdot \frac{1}{g} \Big\{ 0{,}5772\ldots + \cos\psi + \log\text{nat}\,[gD(1-\cos\psi)]$$

$$+ \left[Ei(-gD) - Ei\left(-\frac{gD}{\cos\psi}\right)\right](gD-1)e^{gD}$$

$$- \cos\psi\, e^{-\left(\frac{1}{\cos\psi}-1\right)gD} - Ei\left[-\left(\frac{1}{\cos\psi}-1\right)gD\right]\Big\}^{1)}.$$

---

[1]) Wert aus der Arbeit von Glocker und Kaupp, S. 206.

Für sehr kleine ψ geht die Gleichung in die Näherungsformel:

$$A = 2\pi\sigma_{90}\alpha\delta J_0 D e^{-\vartheta D} \ldots \quad (4)$$

über. Der Wert ψ und daher auch α und δ sind abhängig von der chemischen Natur des streuenden Stoffes und der Wellenlänge λ der Primärstrahlen. Eine Bestimmung dieser Werte ist an Hand der Debyeschen Theorie bzw. deren Erweiterung auf Elektronensysteme von 2 und 3 Ringen durch Glocker und Kaupp[1]) möglich. Der Bruchteil, welcher von der auffallenden Energie zerstreut wird, ist danach eine Funktion der Abstände der Elektronen eines Ringes untereinander, sowie der Abstände der Elektronen eines inneren Ringes von denen der äußeren Ringe. Die Berechnung der sogenannten charakteristischen Funktionen ergibt für die einzelnen Ringe bei Berücksichtigung der gegenseitigen Wechselbeziehung eine Reihe von Terme, deren Summe unter Konstanthaltung der Wellenlänge die Abhängigkeit der zerstreuenden Intensität vom Winkel ϑ darstellt. Aus dem Bild dieser Kurve läßt sich dann leicht die Größe des Winkels ψ ablesen. Das Verhältnis der Ordinaten an den Stellen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = 90$ ermöglicht die Bestimmung von α. Für die Zusatzstreuung in Aluminium hat man von den in der Glockerschen Arbeit angeführten Möglichkeiten jenes Modell heranzuziehen, welches dem Bohrschen Modell entspricht, nämlich den Fall $p = 2$, $p' = 8$, $p'' = 3$. In Tabelle 1 sind später die Werte ψ und α für einige Wellenlängen angeführt, wie sie sich nach längerer Berechnung ergaben.

Versuchsanordnung: Die Meßanordnung, die für die vorgeschlagene Methode in Betracht kommt, wurde im Verlauf der Voruntersuchungen mehrmals umgebaut und erhielt nach Feststellung und Vermeidung verschiedener in Betracht kommender Fehlerquellen nachstehende endgültige Ausgestaltung.

Ein quaderförmiges Bleigefäß (15 cm lang, 8 cm breit, 21 cm hoch) war, wie Fig. 2 zeigt, durch eine horizontale Zwischenwand in der Höhe 13 cm in zwei Räume geteilt, von denen der untere A die Ionisationskammer, der obere B die Meßkammer darstellt. In der Mitte der einen Seitenwand (13×8 cm^2) der Ionenkammer war ein horizontaler zylindrischer Tubus von 29 cm Länge angebracht, welcher in seinem Innern vier Blenden von der Öffnung 3 mm enthielt, durch welche ein Strahlenbündel auf die weiter oben unter Messung I angeführte Absorberplatte auffällt. Wie sich aus den Dimensionen der Ionenkammer ersehen läßt, ist die wirksame Weglänge eines unter

[1]) Glocker und Kaupp, Ann. d. Phys. **64**, Nr. 6, 1921.

90° gestreuten Strahles ungefähr von der gleichen Größe wie die Weglänge für Strahlen in der Umgebung des Primärstrahles. An der Ausgangsseite befand sich ein pyramidenstumpfartiger Tubus von der inneren Grundfläche 25 cm² und erheblichem Neigungswinkel, um den Fehler durch Rückstreuung an der Wand der Ionenkammer möglichst zu vermeiden; aus demselben Grunde wurde von einem anfänglich verwendeten Abschlußdeckel abgesehen, um so mehr, da dies bei sorgfältiger Abdichtung keinen merklichen Einfluß auf die ungewollte Strahlung hatte.

Aus dem Raum B ragte exzentrisch zum Strahlenweg (um ein direktes Auftreffen der Primärstrahlen zu vermeiden) ein feiner Kohlenstift von 2,5 mm Durchmesser, der mit dem Kohlenfadenelektroskop in leitender Verbindung stand, durch eine Öffnung der Zwischenwand in die Ionenkammer bis 4 cm über den Boden hinein.

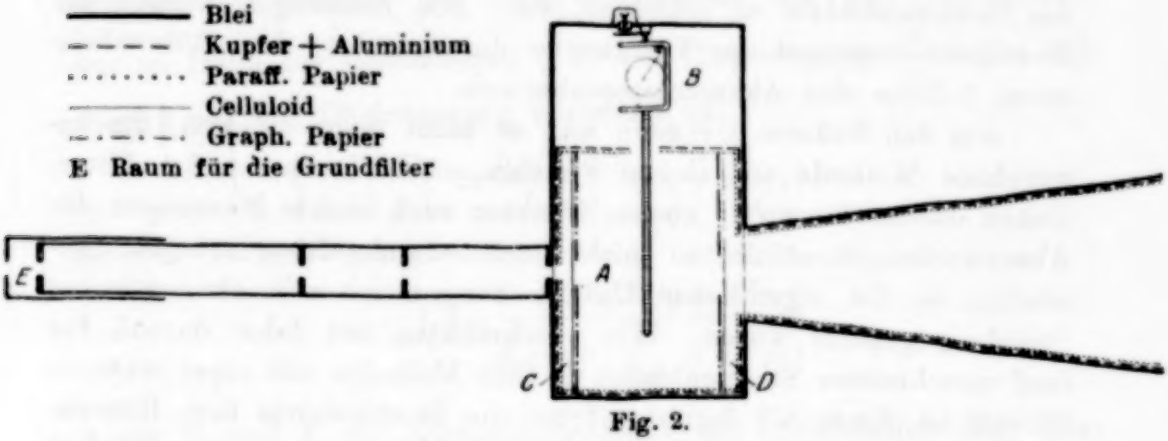


Fig. 2.

Bei dieser Anordnung erreichten wir bei Aufladung des Elektroskops mit der Brenzingerschen[1]) Aufladevorrichtung, wie wiederholte Versuche ergaben, auch im Gebiete großer Intensitäten vollkommene Sättigung.

Da im Verlaufe der Messung der Methode entsprechend die Absorberplatten ausgewechselt werden müssen, wird der luftdichte Abschluß der Ionenkammer am besten dadurch erreicht, daß man die nischenartigen Räume C und D zur Aufnahme der Absorberplatten durch Celluloidfolien von den übrigen Räumen A und B systematisch abschließt; vor ungewollter Strahlung werden die Nischen durch einen kassettenartigen Schubdeckel aus Blei geschützt.

Zur Vermeidung der charakteristischen Bleistrahlung waren, wie aus der Fig. 2 ersichtlich ist, die Bleiwände überall dort, wo sie von

[1]) Brenzinger, Strahlentherapie **16**, 1923.

Strahlen getroffen werden konnten, von Kupfer und Aluminium von einer zur Absorption der charakteristischen Strahlung ausreichenden Dicke bedeckt. Um den Einfluß der Elektronenstrahlung, die, wie Versuche ergeben hatten, die gesuchten Effekte namhaft fälscht, möglichst abzuschwächen, wurde das Aluminium überall mit paraffiniertem Papier überkleidet. Im Innern des Raumes *A* waren an den Celluloidwänden Elektroden aus graphitierter Pappe angebracht, deren Mitten für den Strahlendurchgang entsprechend den Tubusöffnungen durchlocht waren und die mit dem ganzen Gehäuse zwecks Erdung durch paraffinierte Aluminiumdrähte in leitender Verbindung standen. Mit dieser Anordnung wurden die unten angegebenen Vorversuche durchgeführt. Allerdings sei bemerkt, daß für endgültige Versuche der Eingangstubus eine größere Länge haben müßte, da immerhin, wie eine photographische Kontrolle zeigte, eine merkbare Verbreiterung des Strahlenbündels zu erkennen war. Die Messungen wurden am Neo-Intensivapparat der Veifawerke durchgeführt; den Röhrenheizstrom lieferte eine Akkumulatorenbatterie.

Aus den äußeren Gründen war es nicht mehr möglich, die angegebene Methode auf Grund systematischen Variierens der Filterdicken durchzuführen[1]); ebenso konnten auch exakte Messungen der Abschwächungskoeffizienten nicht mehr durchgeführt werden, besonders da die eigentlichen Untersuchungen mit monochromatischer Strahlung geplant waren. Wir beschränkten uns daher darauf, für fünf verschiedene Strahlenhärten je eine Meßreihe mit einer einzigen Filterdicke (8 mm Al) durchzuführen; die Strahlenhärte bzw. Röhrenspannung wurde durch spektrographische Messungen festgestellt und die entsprechenden Abschwächungswerte aus den Ergebnissen von Lorenz und Rajewsky[2]), die an derselben Röntgenapparatur und mit denselben Homogenisierungsfiltern arbeiteten, extrapoliert.

Tabelle 1.

kV_{max}	Filterung	ϑ_{Al}	α	δ
143	0,5 Cu + 1 Al	0,540	—	—
150	0,5 Cu + 1 Al	0,514	14,3	0,012
164	0,5 Cu + 1 Al	0,467	12,9	$0{,}009_7$
172	0,8 Cu + 1 Al	0,447	15,0	0,007
177	0,8 Cu + 1 Al	0,433	11,7	$0{,}004_1$
185	1,3 Cu + 1 Al	0,419	12,3	$0{,}003_8$

[1]) Diese Arbeit mußte mit anderen aus Gründen der Sparsamkeit und des Personalabbaues eingestellt werden.

[2]) Lorenz und Rajewsky, Strahlentherapie **16**, 475, 1924.

In der Tabelle 1 sind die den verschiedenen Röhrenspannungen bei der betreffenden Filterung zugeordneten g-Werte eingetragen.

Die Messungen wurden so durchgeführt, daß zunächst die direkte Strahlung, darauf die Intensität bei rückwärtiger Aufstellung des Filters und schließlich bei vorgestelltem Filter gemessen wurde. Das Hauptaugenmerk wurde bei der geringen Zahl von Messungen allerdings auf die Bestimmung der Rückstreuung gelegt (diese Messungen wurden sechs- bis siebenmal wiederholt, während die Messungen für die nach vorn gerichtete Streustrahlung nur drei- bis viermal vorgenommen wurden), weil jene als schwierig nachweisbar gilt und von manchen Autoren bei kurzen Wellenlängen nicht gefunden wurde. Von einer Messung mit beiden Filtern gleichzeitig wurde abgesehen, da sie der theoretischen Berechnung nicht zugänglich ist.

Da, wie schon erwähnt, die Messungen nur für eine Filterdicke durchgeführt wurden, war eine Bestimmung des Streukoeffizienten nur an Hand der Gleichungen (1a) und (2a) möglich. $\frac{\sigma}{\varrho}$ ergibt sich danach aus der Rückstreuung berechnet zu

$$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_r = \frac{6\,g(J_0 S_r)}{J_0 H \varrho}\,(^8/_3 + \alpha\delta),$$

aus der Vorderstreuung zu

$$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_v = \frac{(J_0 S_v)\,(^8/_3 + \alpha\delta)}{J_0 e^{-gD}\left(\frac{F}{6g} + \alpha\delta D\right)},$$

worin H und F die Klammerausdrücke der Gleichungen (2a) bzw. (1a) bedeuten; die Werte für α und δ, welche den näherungsweise aus der Richtmeyer-Grantschen Gleichung errechneten effektiven Wellenlängen zugeordnet sind, sind in Tabelle 1, Kolonne 4 und 5 eingetragen.

Die erhaltenen $\frac{\sigma}{\varrho}$-Werte sind, da die Messungen nur als Vorversuche gedacht waren, ohne Angabe einer Fehlereinschätzung und daher auch ohne Anspruch auf Exaktheit in Tabelle 2 eingetragen.

Die Abweichungen der aus der Vor- und Rückstreuung ermittelten $\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_v$- und $\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_r$-Werte dürften ihren Grund vor allem darin haben, daß die Messungen mit vorgestelltem Filter weniger genau durchgeführt wurden, aber auch durch die Berechnung begründet sein, welche die bei der Vorstreuung auftretende Zusatzstreuung nur ungenau durch eine Näherungsformel beschreibt. Merkwürdigerweise

sind die aus der Vorderstreuung berechneten $\frac{\sigma}{\varrho}$-Werte bei hohen Spannungen größer, als die aus der Rückstreuung berechneten Werte. Vielleicht läßt sich dies auf Grund der neuen Debyeschen Theorie erklären, nach welcher bekanntlich beim Streuvorgang mit höherer Spannung die Energie der Primärstrahlung immer mehr als kinetische Energie der in die Richtung der Primärstrahlen ausgesandten Elektronen in Erscheinung tritt. Wenn diese Tatsache bei den Messungen

Tabelle 2.

$\frac{g}{\varrho}$	$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_v$	$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_r$	$\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_r$	$\left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_r \cdot 1{,}1$
0,200	—	0,133	0,067	0,146
0,191	0,094	0,126	0,065	0,139
0,173	0,116	0,118	0,055	0,129
0,166	0,117	0,111	0,055	0,122
0,161	0,159	0,108	0,053	0,119
0,155	0,135	0,101	0,054	0,111

sich bemerkbar macht, müßten Celluloidfolien von größerer Dicke in Verwendung kommen. Berücksichtigt man daher nur die aus der Rückstreuung berechneten $\frac{\sigma}{\varrho}$-Werte, so ist ein Gang mit der Härte der Primärstrahlung unverkennbar, und zwar nimmt $\frac{\sigma}{\varrho}$ mit zunehmender Härte der Strahlung ab. In Fig. 3 sind die Werte $\frac{\sigma}{\varrho}$ in Abhängigkeit vom Schwächungskoeffizienten eingetragen; man erhält dadurch

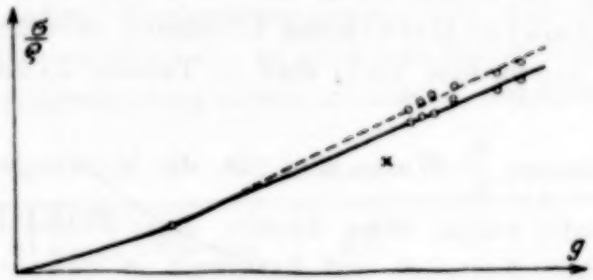


Fig. 3.

einen Kurvenzug, in den sich der von Neukirchen gefundene Streukoeffizient $\frac{\sigma}{\varrho} = 0{,}0323 \pm 0{,}0004$, der nach den Angaben von Kohlrausch[1]) einem Abschwächungskoeffizienten $g = 0{,}1683$ zugeordnet

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber. 126, 1917.

ist, ganz gut einordnen läßt. Danach wäre also kein Grund vorhanden, den γ-Strahlen in bezug auf den Streuungsvorgang ein wesentlich anderes Verhalten als den Röntgenstrahlen zuzuschreiben. Der von Dessauer[1]) für etwa $\varrho_{Al} = 0{,}397$ als untere Grenze des Streukoeffizienten in Wasser gefundene Wert $\sigma_{Wasser} = 0{,}074 \sim \left(\frac{\sigma}{\varrho}\right) \cdot Al$ liegt entsprechend seiner Definition unterhalb der eingetragenen Kurve. Die in Kolonne 4 der Tabelle 2 angeführten $\frac{\mu}{\varrho}$-Werte lassen sich nicht mit der Richtmeyer-Grantschen Beziehung in Einklang bringen, sondern sind durchweg größer. Der neuen Debyeschen Theorie entsprechend wäre allerdings in der Gleichung $\frac{g}{\varrho} = \frac{\mu}{\varrho} + \frac{\sigma}{\varrho}$ den beim Streuvorgang auftretenden Elektronen, sofern sie absorbiert werden und nicht in das Meßgefäß gelangen, nicht Rechnung getragen; es wäre dann die Differenz $\frac{g}{\varrho} - \left(\frac{\sigma}{\varrho}\right)_r$ größer als der wahre $\frac{\mu}{\varrho}$-Wert. Über die Gültigkeit der Richtmeyerschen Gleichung soll hier, wo es sich um Resultate aus Vorversuchen handelt, nicht diskutiert werden; es sei nur darauf hingewiesen, daß Lorenz und Rajewsky in der erwähnten Arbeit bei 202 kV und 1,3 Cu + 0,1 Al als Homogenisierungsfilter Massenabschwächungskoeffizienten gefunden haben, die bereits kleiner sind als der von Richtmeyer und Grant verwendete Massenstreukoeffizient.

Soweit ein Vergleich mit den von Statz für ganz andere Strahlengemische gefundenen $\frac{\sigma}{\varrho}$-Werten möglich ist, sind die hier gewonnenen Werte durchweg kleiner. In gewissem Sinne könnten die hier angegebenen Massenstreukoeffizienten etwas zu niedrig bewertet sein, da, wie schon erwähnt, der Eingangstubus kürzer gewählt wurde, als es bei definitiven Messungen der Fall sein müßte, so daß hier das quadratische Abstandsgesetz noch berücksichtigt werden muß. Führt man diese Berechnung durch, so müssen die angegebenen Werte für $\frac{\sigma}{\varrho}$ noch mit einem Faktor 1,1 multipliziert werden. In Tabelle 2, Kolonne 5 sind die so erhaltenen Werte eingetragen, die aber auch jetzt noch kleiner als die Statzschen Werte sind. Die entsprechende Kurve ist in Fig. 3 gestrichelt eingezeichnet.

[1]) F. Dessauer und F. Vierheller, Über die Zerstreuung von Röntgenstrahlen in Wasser. ZS. f. Phys. **4**, 145, 1920.

Zum Schluß soll noch darauf hingewiesen werden, daß die obigen theoretischen Überlegungen auch an Hand einer photographischen Methode überprüft werden können. Es wäre dazu nur notwendig, mit einem fein ausgeblendeten homogenen oder monochromatischen Strahlenbündel zu arbeiten, welches auf eine planparallele Platte von großer Ausdehnung auffällt, die beiderseits mit Filmen belegt ist. Die Schwärzung der Filme von Punkt zu Punkt ausgemessen und an Hand einer Schwärzungsskale ausgewertet, gibt die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Streurichtung wieder, so daß dadurch ein Aufschluß über die azimutale Streuverteilung einigermaßen gegeben wäre.

Dem Direktor des Instituts für physikalische Grundlagen der Medizin, Herrn Professor Dessauer, danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit.

Bohrsche Atomtheorie und elektrische Leitfähigkeit.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Otto Feussner** in Hanau.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1924.)

An den Stellen im periodischen System, wo auf der äußersten Bahn nur ein Elektron anzunehmen ist, hat die elektrische Leitfähigkeit ein relatives Maximum. Ausnahmen sind scheinbar Cr, Mo, W.

Bekanntlich führt der Versuch, einen Zusammenhang zwischen dem periodischen System der Elemente und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit herzustellen, zu sehr unübersichtlichen Ergebnissen. Nur ganz allgemein konnte Grüneisen[1]) den Satz aufstellen, daß die Leitfähigkeit von einem Maximum in der ersten Gruppe des periodischen Systems zu einem Minimum in der achten fiele. In Fig. 1 ist dieser Zusammenhang noch einmal graphisch dargestellt. Benedicks[2]) hatte dann darauf aufmerksam gemacht, daß die elektrische Leitfähigkeit bei den Alkalien und Cu, Ag, Au jeweils ein Maximum zeige, und Vegard[3]) hatte dazu bemerkt, daß das Maximum mit den Stellen zusammenfalle, an denen man im Atombau ein neues Elektron auf neuer Bahn anzunehmen habe.

Inzwischen hat die Bohrsche Theorie wesentliche Fortschritte in der Erkenntnis des Atombaues gebracht. Wie in großen Zügen die Verteilung der Elektronen in jedem Element anzunehmen ist, zeigt Tabelle 1; sie ist entnommen der Schrift Bohrs: Über den Bau der Atome, Berlin, Springer, 1924. Leider ist diese Tabelle, die auf Grund der optischen Beobachtungen aufgestellt wurde, noch ziemlich unvollständig. In Tabelle 2 ist nun versucht, eine Ergänzung bezüglich der fehlenden Elemente zu geben. Sie ist aufgestellt in Analogie mit der Tabelle 1, nicht auf Grund besonderer Rechnungen; bis zu ihrer eingehenden Nachprüfung seien daher alle notwendigen Vorbehalte gemacht. Jedoch tritt auch so schon das hier Wesentliche hervor.

Vergleicht man nämlich Tabelle 1 und 2 mit der Fig. 1, so erkennt man, daß mit drei Ausnahmen, auf die wir noch zurückkommen, ein relatives Maximum der elektrischen Leitfähigkeit dort eintritt, wo jeweils auf der höchsten Bahn nur ein einziges Elektron kreist. Und zwar ist die Leitfähigkeit dort am größten, wo nach

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 53, 1918.
[2]) Jahrb. d. Radioakt. **13**, 351, 1916.
[3]) Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 344, 1917.

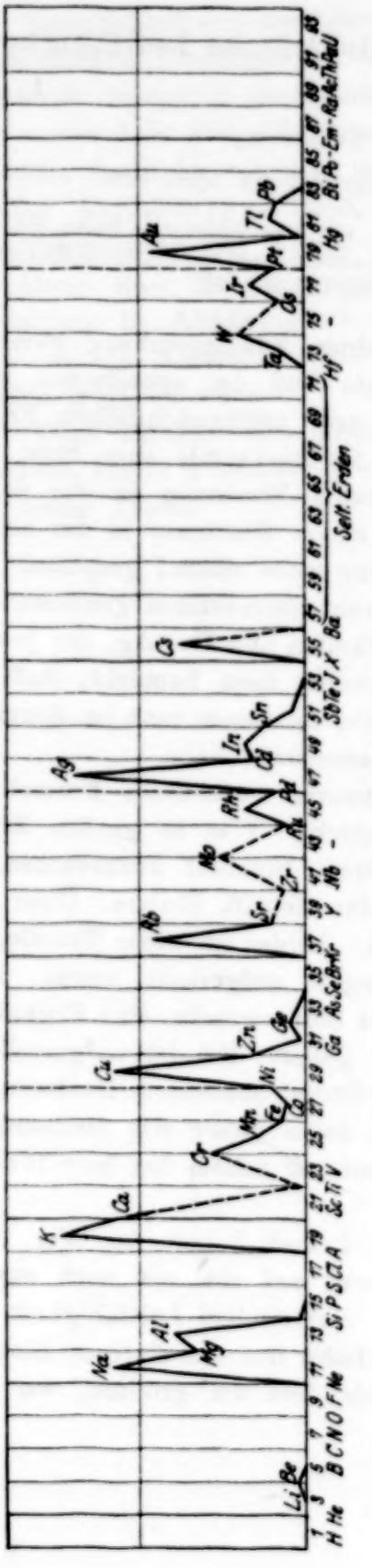


Fig. 1. Atomare elektrische Leitfähigkeit der Elemente.

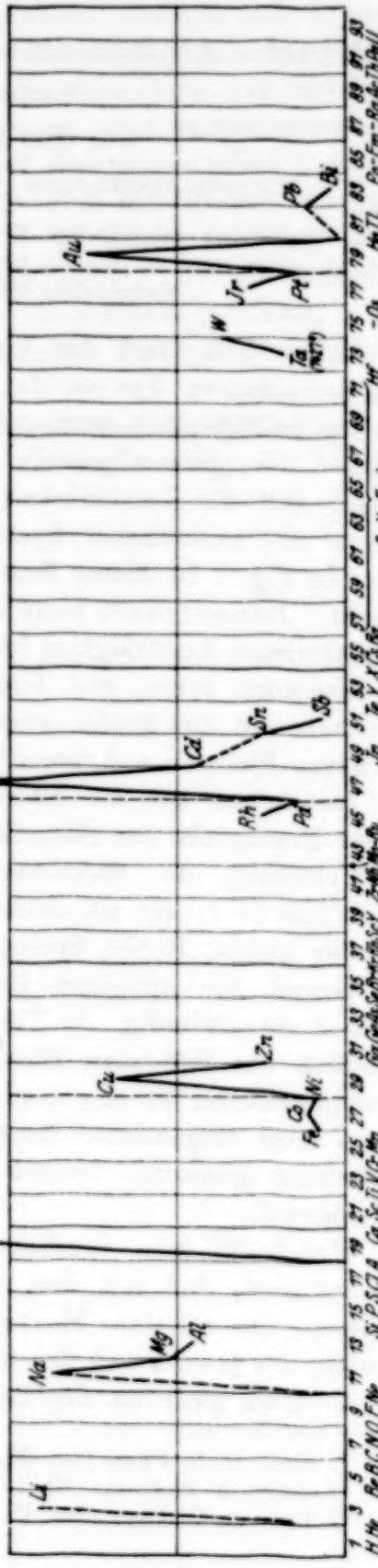


Fig. 2. Atomare Wärmeleitfähigkeit der Elemente.

Tabelle 1. Elektronenbahntypen der Elemente.

N		n_k: 1_1	2_1 2_2	3_1 3_2 3_3	4_1 4_2 4_3 4_4	5_1 5_2 5_3 5_4 5_5	6_1 6_2 6_3 6_4 6_5 6_6	7_1 7_2
1	H	1						
2	He	2						
3	Li	2	1					
4	Be	2	2					
5	B	2	2(1)					
—	—	–	– –					
10	Ne	2	4 4					
11	Na	2	4 4	1				
12	Mg	2	4 4	2				
13	Al	2	4 4	2 1				
—	—	–	– –	– –				
18	A	2	4 4	4 4				
19	K	2	4 4	4 4	1			
20	Ca	2	4 4	4 4	2			
21	Sc	2	4 4	4 4 1	(2)			
22	Ti	2	4 4	4 4 2	(2)			
—	—	–	– –	– – –	–			
29	Cu	2	4 4	6 6 6	1			
30	Zn	2	4 4	6 6 6	2			
31	Ga	2	4 4	6 6 6	2 1			
—	—	–	– –	– – –	– –			
36	Kr	2	4 4	6 6 6	4 4			
37	Rb	2	4 4	6 6 6	4 4	1		
38	Sr	2	4 4	6 6 6	4 4	2		
39	Y	2	4 4	6 6 6	4 4 1	(2)		
40	Zr	2	4 4	6 6 6	4 4 2	(2)		
—	—	–	– –	– – –	– – –	–		
47	Ag	2	4 4	6 6 6	6 6 6	1		
48	Cd	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2		
49	In	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2 1		
—	—	–	– –	– – –	– – –	– –		
54	X	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4		
55	Cs	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	1	
56	Ba	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4	2	
57	La	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	(2)	
58	Ce	2	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 1	(2)	
59	Pr	2	4 4	6 6 6	6 6 6 2	4 4 1	(2)	
—	—	–	– –	– – –	– – – –	– – –	–	
71	Lu	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	(2)	
72	Hf	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 2	(2)	
—	—	–	– –	– – –	– – – –	– – –	–	
79	Au	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	1	
80	Hg	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2	
81	Tl	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	2 1	
—	—	–	– –	– – –	– – – –	– – –	– –	
86	Em	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	
87	—	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	1
88	Ra	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4	2
89	Ac	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4 1	(2)
90	Th	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	4 4 2	(2)
—	—	–	– –	– – –	– – – –	– – – – –	– – –	–
—	—	–	– –	– – –	– – – –	– – – – –	– – –	– –
118	?	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	8 8 8 8	6 6 6	4 4

Tabelle 2. Elektronenbahntypen der Elemente.

N \ n_k	1_1	2_1 2_2	3_1 3_2 3_3	4_1 4_2 4_3 4_4	5_1 5_2 5_3 5_4 5_5	6_1 6_2 6_3 6_4 6_5 6_6	7_1 7_2
13 Al	2	4 4	2 1				
14 Si	2	4 4	2 2				
15 P	2	4 4	4 1				
16 S	2	4 4	4 2				
17 Cl	2	4 4	4 3				
22 Ti	2	4 4	4 4 2	(2)			
23 V	2	4 4	4 4 4	1			
24 Cr	2	4 4	4 4 4	2			
25 Mn	2	4 4	6 4 4	1			
26 Fe	2	4 4	6 6 4	–			
27 Co	2	4 4	6 6 4	1			
28 Ni	2	4 4	6 6 6	–			
29 Cu	2	4 4	6 6 6	1			
40 Zn	2	4 4	6 6 6	4 4 2	2		
41 Nb	2	4 4	6 6 6	4 4 4	1		
42 Mo	2	4 4	6 6 6	4 4 4	2		
43 —	2	4 4	6 6 6	6 4 4	1		
44 Ru	2	4 4	6 6 6	6 6 4	–		
45 Rh	2	4 4	6 6 6	6 6 4	1		
46 Pd	2	4 4	6 6 6	6 6 6	–		
47 Ag	2	4 4	6 6 6	6 6 6	1		
— —	–	– –	– – –	– – –	–		
49 In	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2 1		
50 Sn	2	4 4	6 6 6	6 6 6	2 2		
51 Sb	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 1		
52 Te	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 2		
53 J	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 3		
54 X	2	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4		
— —	–	– –	– – –	– – –	– –		
72 Hf	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 2	(2)	
73 Ta	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 4	1	
74 W	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 4	2	
75 —	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 4 4	1	
76 Os	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 4	–	
77 Ir	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 4	1	
78 Pt	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	–	
79 Au	2	4 4	6 6 6	8 8 8 8	6 6 6	1	

Füllung einer Hauptquantenbahn eine neue Bahn begonnen wird, d. h. bei den Alkalien und Rb und Cs, oder wo nach Komplettierung der nächst niederen Hauptquantenbahn mit Fortschreiten im System die angebrochene neue Bahn weiter ausgebaut wird, d. h. bei Cu, Ag, Au.

Mit geringen Ausnahmen, von denen besonders das Co auffällt, ist diese Regelmäßigkeit bestätigt. Ob in den Ausnahmefällen noch mangelnde Reinheit des Materials die Schuld trägt oder die Abweichung reell ist, bleibe unentschieden. Jedenfalls sei aber darauf hingewiesen, daß in der Kurve, die das spezifische Wärmeleitvermögen

in Abhängigkeit von der Atomnummer gibt, einzelne Ungleichheiten herausfallen, z. B. beim Kobalt (Fig. 2).

An drei Stellen aber wird die Regel deutlich durchbrochen, wenigstens wenn man die Tabelle 2 zugrunde legt. Es sind das die drei Elemente Cr, Mo, W. Die drei stehen in einer Spalte des periodischen Systems, es sind (fast) die jeweils höchst schmelzenden in ihrer Horizontalreihe; aber eine andere Einordnung der Elektronen in die verschiedenen Bahnen läßt sich nur unter Zwang vornehmen. Alle drei haben gerade Atomnummern und eine Verteilung der Elektronen, derart, daß auf der äußersten Bahn nur eins kreist, möchten wir vorläufig noch, als zu sehr ad hoc gemacht, unterlassen. Allerdings scheint eine Bemerkung von Fräulein H. Gieseler[1]) diese Möglichkeit doch nicht ganz auszuschließen[2]).

Auf Grund der obigen Darlegungen wird man schon geneigt sein, gewisse Schlüsse auf den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit zu ziehen. Verfasser, gegenwärtig durch andere Arbeiten zu sehr in Anspruch genommen, beabsichtigt, darauf unter Hinzufügung weiterer Punkte an anderem Ort zurückzukommen.

Hanau, 11. April 1924.

---

[1]) ZS. f. Phys. **22**, 247, 1924.

[2]) Anm. bei der Korr. Wie mir Frl. Gieseler freundlichst mitteilte, könnte die Frage nur durch Untersuchung des Funkenspektrums des Cr entschieden werden. Eine derartige Untersuchung steht noch aus.

Die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen.

Von **Otto Blüh** in Prag.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 13. Mai 1924.)

§ 1. Einleitung. — § 2. Zusammenhang zwischen Dielektrizitätskonstante und Hydratation. — Theorie der Hydratation von Born. — § 3. Berechnung der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. — Vergleich der berechneten Werte der Dielektrizitätskonstanten mit experimentell gefundenen. — Zusammenfassung.

§ 1. In der ZS. f. phys. Chem.[1]) habe ich in einer Arbeit, betitelt: Zur Frage der Existenz des Zwitterions, einiges über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen auszusagen versucht. Die Ergebnisse der Experimente auf diesem Gebiete widersprechen sich oft ganz gewaltig; verschiedene Experimentatoren fanden verschiedene Effekte, so daß man bis vor kurzer Zeit nicht genau sagen konnte, ob die Auflösung eines Elektrolyten in Wasser eine Erhöhung oder Erniedrigung der DEK des Wassers zur Folge hat. Die Messungen von Walden[2]) an nicht-wässerigen Lösungen zeigten eine Erhöhung an und man glaubte den gleichen Verlauf auch bei wässerigen Lösungen konstatieren zu können. Von einer theoretischen Grundlage aus glaubte man sogar dieses Resultat erwarten zu dürfen. Mit zunehmender Konzentration der Lösung bestehen in derselben immer mehr undissoziierte Moleküle; diese undissoziierten Moleküle haben große Dipolmomente und bewirken dadurch eine Erhöhung der DEK des Wassers[3]). Für die an nicht-wässerigen Lösungen gefundenen Erhöhungen dürfte diese Erklärung nicht fehlgehen, vielleicht auch für die wässerigen Lösungen schwacher Elektrolyte; weit gefehlt wäre es aber, sie auch auf die Lösungen der sogenannten starken Elektrolyte auszudehnen, bei welchen die derzeit geltenden Ansichten eine völlige Dissoziation in Ionen annehmen. Von undissoziierten Molekülen in solchen Lösungen ist also keine Rede, denn die z. B. in der Ghoshschen Theorie[4]) eine Rolle spielenden Dubletts haben keine Realität.

Wenn im folgenden versucht werden soll, auf Grund der Dipoltheorie der Dielektrika nicht nur die Richtung der Veränderung der DEK des Wassers anzugeben, sondern auch die zahlenmäßigen Werte für einige Salzlösungen, so glaubt der Verfasser diese Mitteilung

---

[1]) Blüh, ZS. f. phys. Chem. **106**, 341, 1923.
[2]) Walden, Bull. Petersburg 1912, S. 305.
[3]) Fürth, Ann. d. Phys. **70**, 63, 1923.
[4]) Ghosh, ZS. f. phys. Chem. **98**, 211, 1921.

nur darum machen zu dürfen, weil eine neue experimentelle Arbeit [1]) den Effekt zu bestätigen scheint, welchen er in seiner zitierten Arbeit angegeben hat.

§ 2. Fajans [2]) hat andeutungsweise auf den Zusammenhang von DEK und Hydratation hingewiesen. Schon Drude und Nernst haben die von ihnen beobachtete Erscheinung der Elektrostriktion mit einer elektrostatischen Anziehung der Wassermoleküle durch die Ionenladungen zu erklären versucht und die neueren Anschauungen über Hydratation nehmen die Wirkung dieser elektrostatischen Kräfte gleichfalls an [3]). Das Wasser ist bekanntlich eine Dipolflüssigkeit und seine Moleküle müssen sich in einem elektrischen Feld einstellen. Diese Einstellung von Dipolmolekülen ist experimentell von Herweg nachgewiesen worden, und zwar an Äthyläther. Er fand, daß die DEK dieses Stoffes kleiner wurde, sobald man ihn unter die Wirkung eines starken elektrostatischen Feldes brachte. Von dieser Erscheinung ausgehend, habe ich denn auch festgestellt, daß man auch beim Auflösen eines Elektrolyten in einer Flüssigkeit eine solche Erniedrigung erwarten müsse, da die Moleküle des Wassers sich in den Feldern der Ionen auch einstellen würden. Lösungen, welche also nur Ionen, aber keine undissoziierten Moleküle (Pseudoverbindungen) enthalten, müssen den erwarteten Effekt in voller Reinheit zeigen.

Um für ein Salz, z. B. Natriumchlorid, die Erniedrigung zu berechnen, welche es bei einer gewissen Konzentration in wässeriger Lösung gegenüber reinem Wasser in seiner DEK aufweist, muß man noch einige Annahmen machen. Es ist natürlich, daß jedes Ion auf alle Moleküle des Wassers richtend einwirkt; hingegen ist man berechtigt anzunehmen, daß diese Kräfte schon in geringer Entfernung wegen ihrer Kleinheit bedeutungslos sind. Es wird daher notwendig sein, eine gewisse Annahme darüber zu machen, bis zu welcher Entfernung die orientierenden Kräfte wirken. Als weitere Festsetzung wird notwendig sein, anzunehmen, daß die in einem bestimmten Volumen um das Ion herum gebundenen bzw. ausgerichteten Wassermoleküle starr sind, d. h. dem Einflusse eines äußeren Feldes nicht nachgeben (DEK = 1), während die außerhalb der Ionensphären befindlichen Wassermoleküle von äußeren Feldern polarisiert werden

[1]) Sommer, Unveröff. Dissert., Berlin 1923.

[2]) Fajans, Naturwissensch. 9, 729, 1921.

[3]) Über eine elektrostatische Deutung des Hydratationsvorganges sprach Herr F. Goldschmied in einer Sitzung des Gauvereines Prag der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Herbst 1922. Diese Arbeit wurde bisher noch nicht veröffentlicht.

können, ohne von den Feldern der Ionen in dieser Polarisation beeinträchtigt zu werden. Um plausible Größen für den Radius der eben besprochenen Sphären zu erhalten, ist es notwendig, sich mit der Hydratation, die ja nichts anderes als eine solche Sphärenbildung um ein Ion ist (oder zumindest war), zu beschäftigen.

Die noch vor kurzer Zeit geltende Anschauung nahm an, daß um das Ion eine gewisse Menge Wassermoleküle gebunden sind. Gerade in letzter Zeit ist man aus gewissen Gründen von dieser Theorie der „Hülle" abgekommen. (Man vergleiche das Kapitel: Die Hydratation der elektrolytischen Ionen in dem Buche von Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig, Verlag Voss, 1922.) Die Theorie der elektrodynamischen Ionenbeweglichkeit von Born [1]), auf welche noch näher eingegangen werden soll, erfordert diese Annahme nicht, läßt es aber immerhin möglich erscheinen, sich eine Hülle vorzustellen. Wir können hier nicht die Frage entscheiden, inwiefern das Bild der Hülle für die Beschreibung der Wanderung der Ionen oder z. B. der osmotischen Erscheinungen notwendig oder unnötig sein wird. Richtig ist, daß eine Reihe von Arbeiten die Hülle nur als Bild gelten lassen wollen.

Es kommt uns aber hier nicht darauf an, wie sich ein Ion bei seiner Wanderung, gleichgültig, ob unter dem Einfluß elektrischer Kräfte oder Diffusionskräfte, bewegt; ob es seine Wasserhülle mit sich führt oder in stetem Austausch mit dem Wasser steht. Wir betrachten Ionen, die wir uns in Ruhe befindlich denken. Dann wird ohne Zweifel der schon oben auseinandergesetzte Effekt eintreten; es erfolgt eine Polarisation der Wasserdipole in den elektrischen Feldern der Ionen, wobei es auf das Vorzeichen der Ladung des Ions nicht ankommt. Wesentlich für die Größe dieser Wasserhülle wird die Ladung des Ions und seine Größe sein. Bei den späteren Betrachtungen wollen wir noch die Vorstellung machen, daß die Ionen auch in der Lösung irgendwie gitterartig angeordnet sein werden, d. h. die möglichst größte Distanz voneinander annehmen, wobei jedes Ion das Bestreben haben wird, sich mit Ionen entgegengesetzten Vorzeichens zu umgeben (Milner).

Wir wollen unsere Berechnungen für die Chloride der drei Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium ausführen. Ein Grund, gerade diese Salze zu bevorzugen, besteht darin, daß Sommer [2]) die DEK von NaCl und KCl experimentell bestimmt hat, und auch

[1]) Born, ZS. f. Phys. 1, 221, 1920.
[2]) Sommer, l. c.

Lattey [1]) die DEK einer Kaliumchloridlösung maß. Wir haben also auf diese Weise eine Möglichkeit, unsere Resultate zu vergleichen. Zweitens aber sind gerade für die Ionen der Alkalimetalle die Ionenradien nach zahlreichen Methoden bestimmt worden.

Betrachtet man die Beweglichkeit der elementaren Ionen, so fällt einem auf, daß diese Größen eine andere Reihenfolge bei den Alkaliionen einschlagen, als man erwarten sollte. Es wandert nämlich das Lithiumion, obwohl es das kleinste der Reihe ist, am langsamsten. Ihm folgt bei zunehmender Beweglichkeit das Natrium, und so fort. Zur Erklärung dieses merkwürdigen Phänomens hat man die oben besprochene Annahme einer Solvation (Walden) getroffen. Born [2]) hat die Erscheinung jedoch so zu deuten gesucht, daß er die Wirksamkeit elektrischer Kräfte auf größere Entfernung betrachtete. Er geht von der Debyeschen Theorie der Dielektrika aus. Die DEK ist ja nach dieser Theorie ein Ausdruck für die Polarisierbarkeit der Wassermoleküle, bei welchen man feste Dipole annimmt. Es kommt selbstverständlich noch die durch die Verschiebungselektronen bewirkte Polarisation hinzu; beim Wasser ist aber der Orientierungseffekt der Wassermoleküle der ausschlaggebende. Sobald sich ein Ion durch die ungeordneten Wasserteilchen bewegt, so bewirkt sein Feld, daß sich die Achsen der Wasserdipole nach ihm hindrehen, und da die Drehung der Dipole nicht reibungslos verläuft, bleibt die Richtung der Dipolachsen hinter der Richtung des momentanen Ionenfeldes zurück.

Die auf die Wasserdipole ausgeübten Wirkungen werden um so größer sein, je kleiner der Radius und je größer die Ladung des Ions ist.

Der Widerstand, den eine geladene Kugel in einer Dipolflüssigkeit erfährt, ist nach Born gegeben durch die Stokessche Formel

$$K = 6\pi\varkappa R^* U,$$

wobei an Stelle des wahren Radius R der Kugel ein scheinbarer Radius

$$R^* = R\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{R_0}{R}\right)^4\right]$$

tritt. Dabei ist

$$R_0 = \sqrt[4]{\frac{33}{28}\cdot\frac{\eta}{\varkappa}A^2} = \sqrt[4]{\frac{33}{28}\cdot\frac{\eta}{\varkappa}\cdot\alpha^2\frac{e^2M^2}{k^2\cdot T^2}}$$

nur von der Temperatur und der Ladung der Kugel sowie von den Eigenschaften der Flüssigkeit abhängig. $\varkappa$ ist der Koeffizient der

[1]) Lattey, Phil. Mag. (6) **41**, 829, 1921.
[2]) Born, l. c.

inneren Reibung, η die innere Reibung, die der Drehung der Wasserdipole entgegenwirkt, M das elektrische Moment eines Wassermoleküls, α eine Zahl, deren Größe zwischen $1/\varepsilon$ und 1 gelegen sein soll. η wird gleich $\varkappa$ gesetzt.

Born berechnet nun die Radien R^*, die man als scheinbare bezeichnet. Es lassen sich auch noch die wirklichen Radien berechnen, obwohl man hier „den Boden sicherer Schlüsse verläßt". Die R-Werte zeigen die richtige Reihenfolge, sind aber verhältnismäßig sehr klein.

Tabelle 1.

	$R \cdot 10^{-8}$	$R^* \cdot 10^{-8}$
Li	0,45	2,26
Na	0,51	1,74
K	0,69	1,17
Rb	0,77	1,12
Cs	0,83	1,11
Cl	0,73	1,15

Für die wirklichen und scheinbaren Radien der Ionen oder, wie man auch sagen kann, für ihre Raumerfüllung und ihre Raumbeanspruchung (Lorenz und Biltz) gibt es eine Menge von Angaben, welche oft beträchtlich auseinandergehen. Wir haben uns entschlossen, die obigen Werte für unsere Berechnung der DEK von Lösungen heranzuziehen. Zwar ist es im Grunde gerade nach der Bornschen Theorie falsch, dem scheinbaren Radius eine reale Bedeutung zuzuschreiben. Freilich muß man dabei berücksichtigen, daß die Bornsche Theorie für das bewegte Ion gilt. Sicher darf man aber annehmen, daß das ruhende Ion ständig von einer Wasserhülle umgeben ist, und wenn wir die Bornschen Werte für die scheinbaren Radien verwenden, so machen wir uns die Vorstellung, daß beim ruhenden Ion in einer Kugel von diesem Radius die Wassermoleküle sich im Zustande der „elektrostatischen Sättigung" befinden. Im Prinzip wäre es für uns natürlich gleichgültig, welche Werte wir verwenden; daß wir den Bornschen den Vorzug geben, hat seine Ursache darin, weil es den Anschein hat, als ob die von Born eingeschlagene Betrachtungsweise auch bei der exakten Durchführung unseres Problems zum Ausgangspunkt werden könnte.

§ 3. Die mit den oben angegebenen Vereinfachungen durchgeführte Rechnung ist folgende. Wir kennen den wirklichen und den scheinbaren Raum, den das Ion einnimmt, die Differenz beider gibt denjenigen Raum, welcher von den vom Ion polarisierten Wasser-

molekülen eingenommen wird. Es läßt sich für jedes einzelne Ion dieses Volumen berechnen, also auch für alle in einer bestimmten Menge Flüssigkeit befindlichen Ionen. Kationen und Anionen haben die gleiche Wirkung. Nehmen wir also z. B. einfach normale Lösungen der Salze LiCl, NaCl und KCl, so wissen wir, daß in 1000 ccm einer solchen Lösung N Moleküle oder, da völlige Dissoziation herrscht, $2N$ Ionen vorhanden sind ($N = 6 . 10^{23}$).

Sobald wir das in 1000 ccm befindliche, durch die Ionen polarisierte Wasservolumen kennen, ist uns natürlich auch die in diesem Volumen vorhandene Anzahl Wassermoleküle bekannt. Nehmen wir ferner an, daß sich das Volumen des Wassers durch das Auflösen des Elektrolyten nicht beträchtlich verkleinerte, so erhalten wir die DEK der Lösung aus der Proportion: Anzahl Wassermoleküle in 1000 ccm Wasser zur Anzahl Wassermoleküle der Lösung, welche von den Ionen nicht polarisiert wurden = DEK des Wassers zur DEK der Lösung, da ja nach der Dipoltheorie die Zahl der Dipole mit für den Wert der DEK verantwortlich ist. Wir wären sehr wohl berechtigt, für die Dichte der um das Ion angelagerten Wassermoleküle größere als die normalen Werte anzunehmen. Setzen wir aber die Dichten im polarisierten und unpolarisierten Volumen gleich, so können wir statt obiger Proportion schreiben, wenn V das polarisierte Volumen bedeutet:

$$1000 : (1000 - V) = \mathrm{DEK}_{H_2O} : \mathrm{DEK}_{\text{Lösung}},$$

oder mit anderen Worten, wir berechnen nach der linearen Mischungsregel die DEK eines Flüssigkeitsgemisches, bei welchem die eine Komponente die DEK = 81,18, die andere die DEK = 1 hat. Wir berechneten aus den schon oben ausgeführten Gründen nur die DEK für die Lösungen der Chloride der drei ersten Metalle der Alkalireihe. Für LiCl z. B. geschah dies so, daß man erst das von einem Ion polarisierte Wasservolumen berechnete, dann das von einem Cl-Ion, diese Volumina summierte und mit der Avogadroschen Zahl multiplizierte. Das so erhaltene polarisierte Volumen war 31,566 ccm, d. h. daß von 1000 ccm Wasser durch die $2N$ Ionen eines Mols LiCl das angegebene Volumen — für aus der Dipoltheorie leicht begreiflichen Gründen — der DEK verloren geht. Der aus obiger Proportion berechnete Wert für die DEK der einfach normalen Lösung von LiCl findet sich neben den Werten für NaCl und KCl in Tabelle 2 (Fig. 1). Selbstverständlich stünde nichts im Wege, auch noch für Rubidium- und Cäsiumlösungen die gleiche Berechnung durchzuführen, jedoch könnte das nichts Besonderes liefern. Wir beobachten, daß das LiCl die stärkste Erniedrigung des Wassers hervorruft, oder wie wir auch

sagen können, daß die Lösungen, welche die stärker „hydrophilen" Ionen enthalten, naturgemäß die niedrigeren DEK haben. Bei allen Lösungen von Chloriden z. B. hat das Chlorion nach unserer Betrachtung die gleiche Wirkung. Die berechneten Werte sollen nunmehr den beobachteten gegenübergestellt werden. Unsere Werte beziehen sich auf die DEK des Wassers $\varepsilon = 81{,}18$, weil Sommer mit

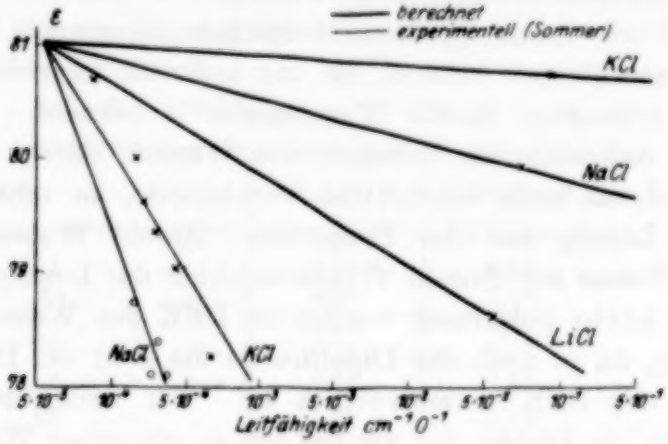


Fig. 1.

seiner Apparatur diesen Wert im Vergleich mit dem genau von Turner bestimmten Wert für o-Nitrotoluol ($\varepsilon = 27{,}71$) bestimmt hat. Die von Lattey[1]) angegebenen DEK für Lösungen von Kaliumchlorid in Konzentrationen: 0,000755, 0,00151 und 0,00755 normal sind bzw. 75,0, 77,25, 66,25; dabei gibt er aber für Wasser an: 81,95, 83,95, 81,45. Weitgehende Schlüsse lassen sich da keinesfalls ziehen, denn diese Werte beziehen sich auf verschiedene Temperaturen.

Tabelle 2.

	DEK	Leitfähigkeit $cm^{-1} \cdot 0^{-1}$
Wasser	81,18	—
LiCl	78,62	0,0634
NaCl	79,90	0,0744
KCl	80,75	0,0983

Tabelle 3 enthält die von Sommer[2]) nach einer verbesserten Nernstschen Methode erhaltenen DEK von NaCl- und KCl-Lösungen, deren Leitfähigkeiten angegeben werden.

Der Abfall der DEK verläuft, wie Fig. 1 zeigt, linear. Nach unseren Annahmen müssen wir auch eine Linearität erwarten. In

[1]) Lattey, Phil. Mag. (6) **41**, 829, 1921.

[2]) Einen Durchschlag der Sommerschen Dissertation verdanke ich Herrn Privatdozenten Fürth.

Fig. 1 sind auch die Geraden eingezeichnet, welche die Abhängigkeit der DEK von der Leitfähigkeit für die von uns berechneten Salze zeigen. Wir ersehen, daß die berechneten Werte bedeutend kleiner sind als die von Sommer experimentell bestimmten. Die Ursache wird jedenfalls darin zu finden sein, daß unsere Annahmen betreffs der Ionenradien zu ungenau waren; sagt ja Born selbst, daß die von ihm berechneten Werte sehr klein ausfallen.

Tabelle 3.

Kaliumchlorid		Natriumchlorid	
Leitfähigkeit	DEK	Leitfähigkeit	DEK
$8{,}32 \cdot 10^{-5}$	80,57	$1{,}41 \cdot 10^{-4}$	78,75
$1{,}65 \cdot 10^{-4}$	80,21	$2{,}82 \cdot 10^{-4}$	78,11
$2{,}32 \cdot 10^{-4}$	79,66	$3{,}08 \cdot 10^{-4}$	78,39
$2{,}92 \cdot 10^{-4}$	79,39	$3{,}80 \cdot 10^{-4}$	78,11
$4{,}18 \cdot 10^{-4}$	79,02	$4{,}99 \cdot 10^{-4}$	77,47
$6{,}86 \cdot 10^{-4}$	78,29		

Daß aber unser Gedankengang einen wahren Kern enthält, kann man daraus ersehen, daß auch bei Sommer die Gerade für die Natriumchloridlösung steiler abfällt als die der Kaliumchloridlösung, wie man es ja nach unseren Überlegungen erwarten muß. Alle von Sommer gemessenen Werte für NaCl sind kleiner als für KCl. Wenn auch nicht in den numerischen Werten, so ist doch in dem zu erwartenden Verlauf der Geraden eine Übereinstimmung zu ersehen.

Es ist bekannt, wie schwierig es ist, experimentelle Messungen der DEK von halbwegs guten Leitern auszuführen. Ob die Sommerschen Messungen an Elektrolytlösungen, die er nur kontrollehalber ausführte, eine allzu große Genauigkeit besitzen, bleibe dahingestellt; Sommer selbst legt auf die absoluten Werte scheinbar keinen Wert, und will es nicht „als unumstößliche Wahrheit hinstellen, daß die DEK des Wassers durch Auflösen eines Elektrolyten herabgesetzt wird".

Gerade in jüngster Zeit scheint nun die Möglichkeit gegeben zu sein, nach der neuen Methode von R. Fürth[1]), welche es gestattet, auch die stärkstleitenden Flüssigkeiten zu messen, mit größerer Genauigkeit die hier entwickelten Ansichten zu überprüfen. Sollte der Erniedrigungseffekt genau konstatiert werden und liefern die einzelnen DEK-Werte für gleiche Konzentrationen eine Abhängigkeit von der Hydratation, den Ionenradien usw., so erscheint es nicht

[1]) Fürth, ZS. f. Phys. **22**, 98, 1924.

ausgeschlossen, durch geeignete Kombination verschiedener Salze diese Größen aus experimentell gefundenen Werten für die DEK zu bestimmen.

Daß es mit Hilfe der hier entwickelten Anschauungen auch möglich gemacht wird, die Größe der Adsorptionsschichten, z. B. an Kolloidpartikeln, zu bestimmen, ist ohne weiteres verständlich. Ein Goldkolloid sollte nach der Clausius-Mosottischen Theorie eine höhere DEK haben als Wasser. Berücksichtigt man nun aber, daß jedes einzelne Partikel Wasser adsorbiert, so darf man wohl erwarten, daß dies in der DEK des Kolloids zum Ausdruck kommt. Es konkurrieren dann zwei nach verschiedenen Richtungen wirksame Beeinflussungen miteinander. Da der aus der Clausius-Mosottischen Theorie zu erwartende Effekt sehr klein ist, wird man eine Herabsetzung der DEK des Wassers im Sinne unserer Ausführungen finden können [1]).

Sobald man eine Lösung verwendet, die möglichst gleiche Teilchen enthält (indem man z. B. ein Goldkolloid nach der Keimmethode herstellt), und die Teilchengröße des Kolloids kennt, so läßt sich der „scheinbare" Radius der einzelnen Partikel bestimmen und wegen der Kugelform auch die Größe der adsorbierten Wasserschicht. Die Entscheidung dieser Frage wäre mit Hinsicht auf die in letzter Zeit sich immer stärker geltend machende Langmuirsche Theorie der einmolekularen Adsorptionsschicht von Interesse. Gerade bei Dipolflüssigkeiten hat die einmolekulare Adsorptionsschicht gewisse Schwierigkeiten. Entschieden wird die Frage aber vielleicht werden können, sobald Messungen der DEK von Metallkolloiden vorliegen werden. Auch hier wird die Anwendung der Fürthschen Methode [2]) von Vorteil sein.

Zum Schluß sei noch einiges darüber gesagt, ob man bei Elektrolytlösungen mit einem linearen Zusammenhang der DEK und der Konzentration der Lösung zu rechnen hat. (In dem in Fig. 1 gezeichneten Stück geht die Leitfähigkeit der Lösung linear mit der Konzentration.) Ein Punkt ist da zu berücksichtigen. Die Hydratationsschichten können sich natürlich nur in halbwegs verdünnten Lösungen ausbilden. Wird die Lösung konzentrierter, so hindert ein Ion das andere an der Herstellung seiner Hydratschicht, oder wie man auch sagen kann, die Hydratationsschichten werden kleiner. Das kann zur Folge haben, daß die DEK einem Sättigungswerte zustrebt.

---

[1]) Wie mir Herr Privatdozent Fürth mitteilt, hat er bei einer Goldkolloidlösung diesen Effekt beobachtet.

[2]) Fürth, l. c.

Noch eine Tatsache sei erwähnt, welche der deutlichste Beweis für unsere Ansicht sein muß, daß die Erniedrigung der DEK des Wassers durch Auflösen eines Elektrolyten in demselben durch das Bestehen einer Hydratation verkleinert wird. Der Elektrolyt selbst hat auf die DEK der Lösung keinen direkten Einfluß. Das Wasser ist aber dafür bekannt, daß es im Bereiche langer elektrischer Wellen keine Dispersion zeigt. Als Folge unserer Überlegungen dürfen dann aber auch die DEK von Elektrolytlösungen keinen solchen Effekt zeigen, d. h. unabhängig von der zur Messung der DEK verwendeten Wellenlänge den gleichen Wert für die DEK liefern.

Für die in den letzten zwei Absätzen behandelten Fragen sei als Stütze der dort vertretenen Ansichten noch ein Beispiel angeführt. Bei den von Fürth und Blüh[1]) mit einer Wellenlänge von 80 cm gemessenen Vanadiumpentoxydlösungen, welche zum Teil kolloidal sind, fand man eine DEK-Konzentrationskurve, die eine Sättigung zeigte. Errera[2]) hat solche (frisch hergestellte) Vanadiumpentoxydlösungen mit wesentlich längeren Wellen (einige 100 m) untersucht und ganz ähnliche Werte für die DEK dieser Lösungen erhalten.

Zusammenfassung.

Eine schon früher an anderem Orte gemachte Festsetzung, daß die DEK von Elektrolytlösungen kleiner sind als die DEK des Wassers, wird quantitativ zu fassen versucht, wobei man sich zu einigen vereinfachenden Annahmen gezwungen sieht. Diese bestehen darin, daß man annimmt, daß in einer Umgebung des Ions, welche mit der Hydratationsschicht identisch ist, die DEK des Wassers gleich 1 ist und man dann die DEK der Lösung nach einer linearen Mischregel findet. Beim Vergleich der berechneten DEK von LiCl-, NaCl- und KCl-Lösungen mit den in letzter Zeit experimentell bestimmten findet man in den einzelnen Werten eine nur geringe, hingegen in der relativen Lage der Geraden eine gute Übereinstimmung. Genauere Messungen der DEK von Elektrolytlösungen werden es umgekehrt möglich machen, die Ionenradien zu bestimmen. Es wird darauf hingewiesen, daß der Zusammenhang von Hydratation und DEK auch auf das Gebiet der kolloidalen Lösungen anwendbar ist und dort zur Entscheidung der Frage der einmolekularen Adsorptionsschicht führen kann

Prag, am 10. Mai 1924.

---

[1]) Fürth und Blüh, Kolloid-ZS. 1924.
[2]) Errera, Kolloid-ZS. **31**, 53, 1922.

Zur Kritik der Relativitätstheorie vom mathematisch-physikalischen Standpunkt aus.

Von **G. v. Gleich** in Ludwigsburg.

(Eingegangen am 16. Mai 1924.)

Die spezielle Relativitätstheorie knüpft zwar an das physikalische Experiment (Michelson) an, beruht aber lediglich auf dessen formal mathematischer Deutung durch Lorentz (§ 1). Daher ist die Relativisierung der Zeit (§ 2) physikalisch nicht begründet, sondern nur das Ergebnis einer mathematischen Annahme. In erhöhtem Maße gilt dies von der allgemeinen Relativitätstheorie, die überdies mit Willkürlichkeiten behaftet ist. Für die nachträglich zu ihrer Stützung herangezogenen Erscheinungen: Perihelverschiebung (§ 3), Lichtablenkung (§ 4), Rotverschiebung (§ 5), gibt es anderweitige, mindestens gleichwertige Erklärungen.

Es sei gestattet, im folgenden kurz zu zeigen, wie in der Relativitätstheorie das rein Formalistische[1]) der mathematischen Behandlung den physikalischen Inhalt selbst beeinflußt. Ich weise dabei auf die offenkundigen Willkürlichkeiten in Einsteins mathematischen Entwicklungen hin, die bisher anscheinend viel zu wenig hervorgehoben worden sind.

§ 1. Bezugssysteme, Lorentztransformation, Invarianz. Kurz ausgedrückt besteht die „Allgemeine Relativitätstheorie“ [2]) darin, daß A. Einstein im Verein mit M. Grossmann[3]) an die Stelle der Differentialgleichungen der klassischen Mechanik eine Formel der vierdimensionalen Differentialgeometrie[4]) setzt und hieraus rückwärts wieder eine neuartige Mechanik des dreidimensionalen Raumes entwickelt, indem er die Invarianz der genannten „quadratischen Differentialform von vier Variabeln“ gegenüber einer ganzen Anzahl von Transformationsgruppen[5]) „postuliert“. Diese postulierte Invarianz mit ihrer scheinbaren Einfachheit und die weitgehende Unabhängigkeit der quadratischen Form vom gewählten Bezugskoordinatensystem geben der Theorie ihr großes Ansehen. Gerade die

---

[1]) Vgl. auch E. Gehrcke, Der Formalismus in der Relativitätstheorie. Beitr. z. Philos. des deutschen Idealismus **3**, 52, 1923.

[2]) In den meisten gemeinverständlichen Darstellungen wird nur die spezielle Relativitätstheorie eingehender behandelt, die allgemeine nur angedeutet bzw. es werden nur ihre Ergebnisse angeführt.

[3]) A. Einstein, Die Grundlage der allgem. Relativitätstheorie. Leipzig 1916.

[4]) Siehe unten Formel (14).

[5]) Näheres z. B. W. Pauli, jr., Relativitätstheorie. Enc. d. math. Wiss. V, 2, 570, 1920. Bezüglich der mathematischen Zurüstung der Theorie vgl. E. Study, Einleitung in die Theorie der Invarianten linearer Transformationen, S. 101. Braunschweig 1923.

Anknüpfung an die Invariantentheorie, verbunden mit der Tensoranalysis des vierdimensionalen Raumes, übt auf viele eine starke Anziehung aus und verschafft der Theorie den modernwissenschaftlichen Anstrich.

Was die Unabhängigkeit vom Bezugssystem anlangt, so sind bekanntlich auch die Bewegungsgleichungen der klassischen Dynamik bis zu einem gewissen Grade unabhängig vom Bezugssystem. Denn ihre Form ist genau dieselbe, ob sie auf einen festen Koordinatenanfang bezogen werden oder auf den Schwerpunkt des Systems, der sich in bezug auf den festen Koordinatenanfang geradlinig und gleichförmig bewegt. Wenn nämlich U das Potential ist, das nur von den Koordinaten des bewegten Punktes abhängt, so lauten diese Gleichungen [1]):

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial x}; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{\partial U}{\partial y}, \tag{1}$$

wobei im Sonnensystem bekanntlich $U = \frac{k^2}{r}$ ist (k Gaußsche Konstante und $r^2 = x^2 + y^2$). Hierzu gehört, wenn v die Geschwindigkeit des Massenpunktes bedeutet, das Energieintegral

$$v^2 = 2U + \text{const} \tag{2}$$

bzw. in Polarkoordinaten r und w

$$\frac{dr^2}{dt^2} + \frac{r^2 dw^2}{dt^2} = \frac{2k^2}{r} + \text{const}; \quad \text{const} = -\frac{k^2}{a} = \frac{k^2(e^2-1)}{p} \tag{2a}$$

mit $p = a(1-e^2)$, a Halbachse, e Exzentrizität der Bahn. Hat nun der Schwerpunkt des Systems (oder hier, bei vernachlässigter Planetenmasse, der Sonnenmittelpunkt) eine geradlinige und konstante Geschwindigkeit, so wird der erste Differentialquotient seiner rechtwinkligen Koordinaten nach der Zeit eine Konstante, der zweite gleich Null. Eine solche Bewegung fällt also aus den Gleichungen (1) einfach heraus; ebenso wenn die Koordinaten des Massenpunktes auf ein geradlinig und gleichförmig bewegtes Koordinatensystem bezogen werden.

Anders, wenn die Bewegung des Massenpunktes auf ein Achsenkreuz bezogen wird, das um den Koordinatenanfang mit der gleichförmigen Winkelgeschwindigkeit m rotiert [2]). Dann werden die Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d^2x}{dt^2} - 2m\frac{dy}{dt} = \frac{\partial U}{\partial x} + m^2x; \quad \frac{d^2y}{dt^2} + 2m\frac{dx}{dt} = \frac{\partial U}{\partial y} + m^2y; \tag{3}$$

---

[1]) Daß z stillschweigend $= 0$ genommen ist, was die Formeln vereinfacht, schränkt die Allgemeinheit nicht ein, da es sich nur um ebene Bahnen handeln kann.

[2]) Wir können in der Tat nicht wissen, ob das für „fest" gehaltene Koordinatensystem unserer astronomischen Beobachtungen nicht in Wirklichkeit langsam rotiert.

dazu gehört das Energieintegral

$$v^2 = 2U + m^2(x^2 + y^2) + \text{const} \tag{4}$$

bzw. im Sonnensystem

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left(r\frac{dw}{dt}\right)^2 = \frac{2k^2}{r} + m^2 r^2 + C. \tag{4a}$$

Geht man also von den Beschleunigungen aus, wie in der klassischen Mechanik, so gibt es offenbar kein vernunftgemäßes Mittel, um diese beiden Arten von Koordinatensystemen für die Darstellung der Bewegung gleichberechtigt und gleichwertig zu machen. Darin liegt aber schwerlich ein Mangel; denn mit dieser Äquivalenz wäre weder ein Rechenvorteil verbunden, noch eine neue Erkenntnis der Natur.

Nun mag wohl den Anstoß zur Aufsuchung von Invarianten bei Einstein ursprünglich nicht eine mathematisch formale Erwägung gegeben haben, sondern der berühmte Interferenzversuch Michelsons, durch den bekanntlich die Lichtgeschwindigkeit senkrecht zur Erdbewegung genau so groß gefunden wurde, wie parallel zu ihr. Wird der Äther, wenigstens in unmittelbarer Nähe der Erde, von dieser mitgeführt, so ist dieses negative Ergebnis des Versuches ganz selbstverständlich. Allein man hatte früher wegen der Schwierigkeiten für die Begründung der Fixsternaberration, die aber inzwischen durch P. Lenard[1]) in überzeugender Weise beseitigt sind, die absolute Unbeweglichkeit des Weltäthers als erwiesen angesehen. H. A. Lorentz hatte sich deshalb mit der rein mathematischen Annahme geholfen, die Lichtgeschwindigkeit sei in bezug auf ein festes, wie auf ein geradlinig und gleichförmig bewegtes Koordinatensystem[2]) und damit auch in bezug auf verschiedene derart bewegte Systeme absolut dieselbe. Fraglos enthält dieser formalistische Ausweg eine starke Zumutung für den logischen Verstand. Da aber die Geschwindigkeiten der Himmelskörper im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit sehr gering sind, ihr Verhältnis nämlich der Aberrationskonstante[3]), d. h. etwa 10^{-4} entspricht, entstehen nur sehr kleine Effekte, die leichter in Kauf genommen werden.

---

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **73**, 89 ff., 1923, und R. Tomaschek, ebenda (4) **73**, 106 ff., 1924; **74**, 136 ff., 1924.

[2]) Man beachte: „Koordinatensystem", nicht etwa in bezug auf ein anderes, irgendwie relativ zum Lichtquant bewegtes Medium, worin offenbar eine ganz andere (physikalische!) Aussage liegt, die sich einwandfrei begründen läßt. Vgl. Lenard, a. a. O., S. 98.

[3]) Diese ist ja (für die Erde) eben das Verhältnis: mittlere Erdgeschwindigkeit zu Lichtgeschwindigkeit, in Bogenmaß ausgedrückt.

Breitet sich das Licht in einem festen Koordinatensystem mit der Geschwindigkeit c nach allen Richtungen als Kugelwelle aus, so ist nach dem Verlauf der Zeit t die Wellenfläche offenbar gegeben durch

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2 = 0. \tag{5}$$

Lorentz behauptet nun oder vielmehr er „postuliert", daß diese Gleichung ebenfalls gelten soll für alle kartesischen Koordinatensysteme, die relativ zu einem festen Koordinatenanfang oder, was auf dasselbe hinausläuft, die gegenseitig geradlinig und gleichförmig bewegt sind. Angenommen, das System x_1, y_1, z_1 bewege sich relativ zum übereinstimmend orientierten System x_2, y_2, z_2 parallel zu den x-Achsen mit der konstanten Geschwindigkeit b, so folgt aus (5) und der Hypothese von Lorentz zunächst

$$x_1^2 = x_2^2 - c^2 t_2^2 + c^2 t_1^2. \tag{6}$$

Setzt man

$$\frac{b}{c} = \sin \psi \tag{7}$$

und

$$x_2 = x_1 \sec \psi - t_1 . c . \operatorname{tg} \psi, \tag{8}$$

so folgt

$$t_2 = t_1 \sec \psi - x_1 \frac{\operatorname{tg} \psi}{c}. \tag{9}$$

Die linearen Gleichungen (8) und (9) bilden die sogenannte Lorentztransformation. Daß in bezug auf diese die Gleichung (5) invariant ist, ist selbstverständlich, weil ja (8) und (9) „eigens darauf angelegt" [1]) sind, um die Gültigkeit von (5) für die gegenseitig bewegten Koordinatensysteme zu erhalten. Der Tatbestand ist aber der, daß Lorentz zur Darstellung der Fortpflanzungsbewegung des Lichtes an Stelle der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 r}{d t^2} = 0 \text{ [2])} \tag{5a}$$

die Invarianz einer quadratischen Form von vier Veränderlichen postuliert, nämlich von

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 = 0, \tag{5b}$$

worin x_1, x_2, x_3, x_4 statt x, y, z, $ct . \sqrt{-1}$ steht. Und zwar handelt es sich hier um eine „evidente Invariante", d. h. eine Konstante, die überdies den speziellen Wert Null hat. Die Beziehungen (5a) und (5b)

[1]) H. A. Lorentz, Das Relativitätsprinzip, bearbeitet von W. H. Keesom, S. 9. Leipzig 1914.

[2]) Sie folgt vermöge von $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ und $\frac{r^2}{t^2} = c^2$ aus (5) und besitzt natürlich dieselbe Unabhängigkeit vom Koordinatensystem wie (1).

sind aber keineswegs äquivalent, denn in (5b) ist t keine unabhängige Variable mehr wie in (5a). Somit ist die „Zeit" kein absoluter, vom Raum unabhängiger Begriff mehr, sondern ein relativer Begriff, abhängig vom Bewegungszustande des Massenpunktes, für den sie gelten soll. Damit ist, und zwar durch Vertauschung zweier verschiedener mathematischer Verfahren, die Frage zugleich in das Gebiet der Philosophie verschoben. Die Berechtigung dieser Vertauschung ist aber unbewiesen, denn sie beruht allein auf einer subjektiven Interpretation des Michelsonschen Versuches, neben der es auch noch andere gibt. Mehr als die Lorentztransformation sagt auch Einsteins erste („spezielle") Relativitätstheorie bei näherer Betrachtung nicht aus. Zu allem hin aber haben neuestens Wiederholungen des genannten Interferenzversuches auf dem Mt. Hamilton ergeben [1]), daß das negative Ergebnis kein endgültiges ist. In größerer Höhe wurde eine wenigstens teilweise Mitführung des Äthers durch die bewegte Erde beobachtet.

§ 2. Relativisierung der Zeit. Um nun das offenbare Paradoxon der Relativität der Zeit glaubhafter zu machen, versucht Einstein mit Hilfe seines bekannten Eisenbahnzuges und der Blitzschläge [2]) dem Leser einzureden, die Gleichzeitigkeit zweier Ereignisse könne für zwei verschiedene Beobachter überhaupt nicht festgestellt werden. Daß es sich hier um ein Sophisma handelt, wird sofort klar, wenn man bedenkt, daß für den Begriff der Gleichzeitigkeit an sich der Betrag der Lichtgeschwindigkeit ebensowenig eine Rolle spielen kann, wie z. B. der der Schallgeschwindigkeit, und daß die beiden Beobachter an der Eisenbahnlinie, um ihre Uhren vollkommen übereinstimmend zu stellen, durchaus nicht sich gegenseitig zu signalisieren brauchen, sondern auch von einem dritten Punkt, der gleichweit von beiden absteht, ein Signal erhalten können. Damit ist die Gleichzeitigkeit sofort einwandfrei nicht nur definiert, sondern auch experimentell hergestellt. Die Astronomie würde ja in ihrem Dasein bedroht sein, ließe sich nicht der Einfluß der Lichtgeschwindigkeit auf die Beobachtungsorte bzw. -zeiten einwandfrei ausschalten [3]).

Dies jedenfalls ist sicher, daß es mindestens neben Einsteins relativisierter Zeit eine „absolute" Zeit geben muß und, soweit die Genauigkeit unserer Beobachtungen bisher reicht, auch praktisch gibt,

---

[1]) Phys. Rev. (2) **19**, 407, 1922.

[2]) A. Einstein, Über die spezielle und allgemeine Relativitätstheorie, 2. Aufl., S. 16. Braunschweig 1917.

[3]) Vgl. z. B. W. Klinkerfues (H. Buchholz), Theoretische Astronomie, 3. Aufl., S. 117 ff. Braunschweig 1912. („Planetenaberration" und „Lichtzeit".)

nämlich diejenige Zeit, die absolut und eindeutig durch die Rotation[1]) der Erde gemessen wird. Der Augenblick, der durch das Vorbeigehen eines Fixsternes am Faden eines Durchgangsinstrumentes bezeichnet wird, ist ohne jede Frage absolut und eindeutig festgelegt, sobald der Einfluß der „täglichen Aberration" nach den altbekannten Methoden[2]) der Astronomie ausgeschaltet ist. Die Zeit zwischen zwei Kulminationen desselben Fixsternes aber ist für alle geographischen Breiten unbedingt dieselbe, nämlich gleich der Dauer des Sterntages. Hier erhalten Beobachter, die verschieden schnell[3]) bewegt sind, ein vollkommen eindeutiges Signal, und zwar nicht „gleichzeitig", aber sie können den Augenblick der Gleichzeitigkeit einwandfrei feststellen. Niemand wäre hieraus auf den Gedanken verfallen, die Zeit zu relativisieren. Hier versagt das Sophisma mit den Blitzen und der Eisenbahn ebenso wie die solipsistische[4]) Ausflucht, die verschiedene Relativzeit der verschieden schnell bewegten Beobachter sei nur für deren Beobachtung vorhanden, also etwas nur Scheinbares. Nach der Relativitätstheorie müßte es überdies für einen und denselben Beobachter (Planeten), je nachdem er seine Bewegung auf die Sonne oder auf einen anderen Himmelskörper bezieht, eine unbegrenzte Menge verschiedener „Zeiten" geben, verschieden natürlich nicht nur in bezug auf die Koinzidenz bestimmter Zeitangaben, sondern auch in bezug auf den Ablauf der Zeit. Denn die relativistische Zeit ist ja eine Funktion der relativen Bewegung. Das wäre, bis in die letzten Konsequenzen durchdacht, ein völliges Ende für die gesamte Astronomie.

Eine solche künstliche Relativisierung der Zeit läßt sich auch auf ganz anderem Wege erzielen, z. B. wenn sich jemand in den Kopf setzen würde, dem Energieintegral für die Gleichung (3) genau dieselbe Form zu geben, wie sie Gleichung (2) für Gleichung (1)

---

[1]) Die Frage, ob die Rotationsgeschwindigkeit der Erde tatsächlich konstant ist (was wahrscheinlich nicht der Fall ist), hat mit der Relativitätstheorie nichts zu tun. Gerade wenn diese Drehgeschwindigkeit nicht konstant ist, müssen im Laufe der Jahrhunderte zwischen ihr und der „absoluten" Zeit merkliche Unterschiede auftreten.

[2]) Vgl. W. Klinkerfues, a. a. O., S. 117. Sie wird bekanntlich dadurch in Rechnung gezogen, daß sie nicht an der Beobachtungszeit, sondern am beobachteten Ort des Gestirns angebracht wird, während für die „Planetenaberration" beide Methoden üblich sind.

[3]) Ein Punkt des Äquators hat etwa 465 m/sec Geschwindigkeit, einer unter 70^0 Breite nur 159 m/sec; dementsprechend ändert sich der Betrag der täglichen Aberration, der $\sim \cos\varphi$ ist.

[4]) Vgl. E. Gehrcke, Kantstudien **19**, 486, 1914.

besitzt. Er würde statt t eine „andere" Zeit τ einführen und statt (4) bzw. (4a) erhalten:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dr}{d\tau}\right)^2+\left(r\frac{dw}{d\tau}\right)^2 &= 2U+m^2r^2+\text{const}\\ =\left(\frac{dr}{dt}\right)^2+\left(r\frac{dw}{dt}\right)^2+m^2r^2 &= v^2+m^2r^2.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Da nun $\frac{dr}{d\tau}=\frac{dr}{dt}\cdot\frac{dt}{d\tau}$ sein muß, wird

$$\frac{dt}{d\tau}=\sqrt{1+\frac{m^2r^2}{v^2}}. \tag{11}$$

τ ist also eine Funktion der veränderlichen Geschwindigkeit v und des Radiusvektors und damit auch eine periodische Funktion irgend einer der Anomalien des Planeten, nämlich, wenn M die mittlere Anomalie, n die Winkelgeschwindigkeit des Planeten ist und, wenn e^2 vernachlässigt wird,

$$\tau\simeq t-\frac{m^2}{2n^2}t-\frac{m^2}{2n^2}\cdot\frac{4e}{n}\sin M+\cdots \tag{12}$$

Wie ein flüchtiger Blick auf (3) und (4) zeigt, genügt es, um eine Bewegung des Bahnperihels von der konstanten Winkelgeschwindigkeit m zu erhalten, daß eine relativisierte Zeit τ gemäß (12) in Gleichungen der alten Mechanik eingeführt wird. Damit soll aber lediglich gezeigt werden, was sich mit rein willkürlichen rechnerischen Maßnahmen erreichen läßt[1]).

Zur Lorentztransformation tritt nichts Wesentliches dadurch hinzu, daß Einstein nach Minkowskis Vorgang die Zeit ausdrücklich zu einer vierten Koordinate des um eine Dimension vermehrten gewöhnlichen Raumes macht. Betrachtet man in (5b) x_1, x_2, x_3, x_4 als die Unterschiede der Koordinaten zweier Punkte des vierdimensionalen Raumes (zweier „Weltpunkte"), so ist deren gegenseitige Entfernung s offenbar gegeben durch

$$s^2=x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2. \tag{13}$$

Die Invarianz von (13) in bezug auf die Lorentztransformation ist selbstverständlich, weil (13) mit (5b) identisch ist[2]). Der Relativist

---

[1]) In dem viel besprochenen Fall des Merkur wäre der Faktor $\frac{m^2}{2n^2}$ etwa $3{,}2\cdot10^{-8}$, also eine sehr kleine Größe. Die Winkelgeschwindigkeit des Perihels, wie sie von der Relativitätstheorie verlangt wird (s. unten), ist nicht konstant und würde für τ eine ganz andere Formel bedingen.

[2]) Es handelt sich wiederum um eine „evidente Invariante", d. h. eine Konstante. Daher bleiben in der eigenartigen Minkowski-Einsteinschen Welt alle Punkte in „Ruhe", mögen sie auch im gewöhnlichen Raume „bewegt" sein.

hält diese Welt für das „Tatsächliche" schlechthin; andere erblicken darin höchstens ein willkürlich hergestelltes, überdies der Wirklichkeit stark entfremdetes Schaubild der Natur[1]).

Da nun die im vorstehenden allein erörterte „spezielle" Relativitätstheorie, d. h. die Folgerung aus der Lorentzschen subjektiven Deutung des (überdies noch nicht sicher erwiesenen) negativen Erfolges des Michelsonversuches, also gewiß ein typisches argumentum e silentio, bei beliebig bewegten Koordinatensystemen naturgemäß versagte, sich also als „zu speziell" erwies, ist Einstein später zu seiner „Allgemeinen Relativitätstheorie" übergegangen, bei der eine Anknüpfung an das physikalische Experiment gar nicht mehr stattfindet. Er geht nämlich einfach von den Koordinaten auf ihre Differentiale über[2]) und verlangt, daß das Linienelement ds im vierdimensionalen Raume, gegeben durch die quadratische Differentialform

$$ds^2 = g_{11}dx_1dx_1 + g_{12}dx_1dx_2 + \cdots + g_{34}dx_3dx_4 + g_{44}dx_4dx_4, \quad (14)$$

eine Invariante sein soll. Es handelt sich hier um 16 Koeffizienten[3]), die — vorläufig völlig unbekannte — Funktionen der in das Problem eingehenden Variabeln sind. Der Zusammenhang mit der speziellen Relativitätstheorie wird dadurch gewahrt, daß g_{11}, g_{22}, g_{33}, g_{44} nur um wenig von der (positiven oder negativen) Einheit, alle übrigen Koeffizienten nur wenig von der Null verschieden sein dürfen. Im übrigen ist bezüglich der kleinen Zusatzglieder zur Einheit bzw. Null ein nahezu unbegrenzter Spielraum möglich. Es ist ja, wenn (14) analog wie (5b) in der Fußnote 2 (S. 233) behandelt wird, ohne weiteres klar, daß bei passender Wahl der Koeffizienten g_{ik} sich in Gleichung (14) außerordentlich verschiedene Beziehungen zwischen x_1, x_2, x_3 einerseits und x_4 andererseits unterbringen lassen, mit anderen

[1]) Wie wenig an Anschaulichkeit durch Einführung einer „Zeitkoordinate" gewonnen wird, zeigt sehr deutlich ein vereinfachtes Beispiel, nämlich etwa die Betrachtung einer gleichförmigen Kreisbewegung in der xy-Ebene. Ordnet man hier die Zeit im Maßstabe der Lichtgeschwindigkeit als z-Koordinate senkrecht zur xy-Ebene an, so tritt an Stelle der sich überlagernden Kreise eine in Richtung der Drehachse ungeheuer (10^4 : 1) gestreckte zylindrische Schraubenlinie, von der selbst längere Strecken von Geraden kaum zu unterscheiden sind. Niemand wird behaupten dürfen, daß damit ein zutreffenderes, anschaulicheres oder einfacheres Bild des Bewegungsvorganges oder gar ein Einblick in die tatsächliche Welt gewonnen wäre. Die Minkowskische Welt aber ist nur abstrakt vorstellbar, nicht anschaulich, weil die Zeitkoordinate überdies imaginär ist, und weil die vierte Dimension lediglich eine mathematische Verstandeskonstruktion ist.

[2]) Gleichzeitig verzichtet er auf die „kanonische Form" der quadratischen Form, läßt also außer den Quadraten der Variabeln auch ihre Produkte zu.

[3]) Da aber $g_{ik} = g_{ki}$ vorausgesetzt wird, sind es nur zehn verschiedene Koeffizienten.

Worten, daß eine beliebige, mit der alten Mechanik verträgliche Differentialgleichung zwischen r und t sich (wenigstens in großer Annäherung) mit (14) in Übereinstimmung bringen läßt. So natürlich vor allem die der elliptischen Bewegung:

$$\frac{d^2r}{dt^2} - \frac{k^2 p}{r^3} + \frac{k^2}{r^2} = 0,$$

wo k und p die bereits angeführte Bedeutung haben.

Auf den Koeffizienten g_{ik} als „Gravitationspotentialen", die an Stelle des einen Newtonschen treten, hat Einstein seine Gravitationstheorie aufgebaut, deren auch nur andeutungsweise Schilderung den Rahmen dieses Aufsatzes weit überschreiten würde, die aber hier, als für den vorliegenden Zweck verhältnismäßig unerheblich, füglich wegbleiben darf. Ihre mathematischen Entwicklungen sind als solche natürlich einwandfrei. Mindestens fraglich ist aber von vornherein, ob das Postulat (14) zu Recht besteht und weiter, ob es überhaupt in Verbindung mit dem Newtonschen Gravitationsgesetz, das keineswegs aufgehoben, sondern nur durch kleine Zusatzglieder erweitert wird, eine bestimmte eindeutige Aussage enthält.

Die Relativisten zweifeln keinen Augenblick, drei vollwertige und endgültige Beweise für die Theorie Einsteins zu besitzen, nämlich 1. die nach ihrer Meinung richtige Erklärung der bekannten Bewegung des Merkurperihels, die sich aus der Einwirkung der bekannten Planeten[1]) allein nicht erklären läßt; 2. die Ablenkung von Lichtstrahlen, die sehr nahe an der Sonne vorbeigehen; 3. die Verschiebung der Spektrallinien der Sonne nach dem roten Ende des Spektrums im Vergleich mit den Linien desselben Stoffes auf der Erde.

§ 3. Perihelbewegung. Für die Perihelbewegung während eines Planetenumlaufs leitet Einstein aus seiner Theorie die zuerst von P. Gerber aufgestellte[2]) Formel ab:

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{24\,\pi^3 a^2}{T^2 c^2 (1 - e^2)}. \tag{15}$$

Führt man die mittlere Winkelbewegung $n = \frac{2\pi}{T}$, ferner $k^2 = n^2 a^3$, $p = a(1 - e^2)$ und die Aberrationskonstante $A = \frac{k}{c}$ ein, so wird Gleichung (15) zu:

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{6\,\pi A^2}{p}. \tag{16}$$

[1]) Bekanntlich erzeugen die Planeten durch ihre gegenseitige Anziehung langsame Bewegungen ihrer Perihelien, die etwa bis zu 1600″ (beim Mars) im Jahrhundert gehen, bei den viel stärker gestörten kleinen Planeten noch viel größer sind.

[2]) Und zwar in fast genau derselben Schreibweise. P. Gerber, Ann. d. Phys. (4) 52, 442, 1917.

Dies gibt im Jahrhundert 43,11″. Praktisch genau so viel hatte Leverrier aus den Beobachtungen abgeleitet, nämlich 42,95″ und Newcomb später 41,25″[1]). Diese gute Übereinstimmung hat anfangs jedermann verblüfft. Allein Einstein hat seine Formel (15) nur dadurch erzielt, daß er, wie ich in einem Aufsatz in den Annalen der Physik[2]) auseinandergesetzt habe, bestimmte, aber, wie auch klar aus dem Referat von Fr. Kottler[3]) in der Enc. d. math. Wiss. hervorgeht, innerhalb eines gewissen Spielraumes willkürlich gewählte Funktionen der Koordinaten für die Koeffizienten g_{ik} eingesetzt hat. Dieser Spielraum ist durchaus nicht ohne Einfluß[4]) auf den Betrag der Perihelstörung. Überdies ist die Gleichung (14), streng genommen, nicht mehr als ein leeres Formular, das erst durch entsprechende Ausfüllung zu einer physikalischen Aussage wird. Bleibt man bei dieser Ausfüllung nicht streng auf dem Boden des physikalischen Versuches, dann ist es von vornherein aussichtslos, ein „richtiges" Ergebnis zu gewinnen.

Eine Perihelverschiebung an sich kann die verschiedensten Ursachen haben. Hypothesen ganz anderer Art als die Einsteins liefern Formeln genau desselben Baues wie (15) und (16), nur mit anderen Zahlenfaktoren. Die Hypothese[5]) von der Abhängigkeit der Masse von ihrer Bewegung ergibt z. B.

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{\pi A^2}{p}, \tag{17}$$

das Webersche Gesetz genau das Doppelte, das Riemannsche das Vierfache hiervon. Ein Anziehungsgesetz $-\frac{k^2}{r^2}\left(1+\frac{\eta}{r}\right)$ statt des klassischen $-\frac{k^2}{r^2}$ liefert bei genügender Kleinheit[6]) von η

$$\Delta\tilde{\omega} = \frac{\pi\eta}{p}. \tag{18}$$

---

[1]) Vgl. S. Oppenheim, Enc. d. math. Wiss. VI, 2 B., S. 125 u. 132 ff., 1922; Fr. Kottler, ebenda, S. 205 ff.

[2]) Ann. d. Phys. (4) **72**, 221, 1923.

[3]) Fr. Kottler, a. a. O., S. 201, 207 (vgl. Fußnote 1).

[4]) Ich beabsichtige dies in einem besonderen Aufsatz deutlich nachzuweisen, was hier zu weit führen würde.

[5]) $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$, wo m Masse, m_0 Ruhmasse ist. Diese Hypothese hat an sich mit der Relativitätstheorie gar nichts zu tun und ist erst nachträglich von den Relativisten in dieselbe hineingebracht worden.

[6]) Unter Verwendung von periodischen Lösungen des Zweikörperproblems hat diese Aufgabe eingehend behandelt F. R. Moulton, Periodic Orbits, S. 60 ff. Washington 1920.

Auf solche Zusatzglieder läßt sich jede andere Perihelтheorie zurückführen, auch die Relativitätstheorie. Deren Effekte können nämlich unschwer entweder am Zeitmaß oder am Längenmaß oder an der Definition des Massenbegriffs [1]) angebracht, auch können diese Methoden nach Belieben kombiniert werden. Ein Beispiel für die Relativierung der Zeit allein ist oben gegeben worden. Ein Massengesetz $m = m_0 : \sqrt{1 - 6\frac{v^2}{c^2}}$ würde genau den „Einsteineffekt" liefern. Nimmt man schließlich an, die „Metrik" [2]) des Raumes sei nichteuklidisch und r müsse „anders" gemessen werden, als in der euklidischen Geometrie, nämlich $\bar{r} = r\left(1 - \frac{3}{4}\frac{A^2}{r}\right)$, so erhält man ebenfalls ohne weiteres die Gerber-Einsteinsche Perihelverschiebung [3]).

Es sei zu einer wohl notwendigen Klarstellung hier eine Zwischenbemerkung eingeschaltet. Ohne auf meine Einwände gegen die Relativitätstheorie [4]) wirklich einzugehen, sucht Kornel Lanczos [5]) meinen Aufsatz mit der allgemeinen Versicherung abzutun, ich sei dort einem schon von andern öfters begangenen „nichtrelativistischen Irrtum" unterlegen, nämlich der Verwechslung des „tatsächlichen" Einsteinschen vierdimensionalen Raumes mit seiner „Abbildung" im dreidimensionalen Raume. Eine solche Verwechslung wird kein aufmerksamer Leser meines genannten Aufsatzes mir zuschreiben. Sie liegt mir ebenso fern wie die „Verwechslung der Ellipsen der Planetenbahnen mit ihren geodätischen Linien" im Einsteinschen Raume, die, wie Lanczos betont, „den Geraden der euklidischen Metrik entsprechen würden" [6]). Wer allerdings, wie die Relativisten, von dem Standpunkt ausgeht, die Einsteinsche Welt, in der die euklidische Geometrie nicht mehr gilt, sei das „Tatsächliche", der Beobachtungsraum der Astronomie dagegen sei nur ein „Abbild" jener vermeintlichen Welt, also eine Sinnestäuschung, mit

---

[1]) Der Faktor k^2 enthält die Planetenmasse m, weil eigentlich $k^2(1 + m)$ zu schreiben wäre.

[2]) Vgl. auch meinen Aufsatz: Gravitation und Metrik, Astron. Nachr. **220**, 365 ff., 1924, wo weitere Zusatzglieder zum Newtonschen Anziehungsgesetz erörtert sind.

[3]) Es genügt, diese Transformation beiderseits in Gleichung (2a) einzuführen und dann durch Elimination von t die Gestalt der Bahnkurve zu bestimmen.

[4]) Ann. d. Phys. (4) **72**, 221 ff., 1923.

[5]) K. Lanczos, Die Naturwissenschaften **11**, 910, 1923.

[6]) Bekanntlich gibt es auch auf der Erdoberfläche, also im Bereich der euklidischen Geometrie, geodätische Linien, die durchaus keine geraden Linien sind, sondern Kurven, nämlich Linien auf einem Rotationsellipsoid.

dem ist, wie mit Solipsisten, überhaupt nicht zu rechten. Er bekundet eine anerkennenswerte dogmatische Glaubensstärke, zugleich aber eine Voreingenommenheit, die das Gegenteil von der für die Naturforschung unentbehrlichen Gewissenhaftigkeit ist. Die Einführung des vierdimensionalen Raumes ist bestenfalls eine — übrigens wenig anschauliche — Rechenmethode, aber niemals eine Entschleierung des Kosmos.

Selbst wenn die von der Einsteinschen Theorie verkündeten, zahlenmäßig überaus geringfügigen Effekte[1]) mit den Beobachtungen übereinstimmen, so liegt darin noch lange kein Beweis für die Tatsächlichkeit der Einsteinschen Welt. Alle diese Effekte lassen sich mindestens ebenso zwanglos durch andere Ursachen erklären, mithin fehlt auch der Schimmer eines kausalen Zusammenhanges mit Einsteins Hypothese. Die Behauptung der Relativisten, die Perihelverschiebung von 43″ säkular sei eine „unwillkürliche und zwingende Folgerung“ aus der Relativitätstheorie, ist nichts anderes als eine Selbsttäuschung[2]). Hier sei vorläufig nur darauf hingewiesen, daß bekanntlich Einsteins Originalableitung[3]) der Perihelverschiebung den Relativisten selbst nicht mehr genügt hat, so daß Schwarzschild und de Sitter verbesserte Lösungen aufgestellt haben. Unbestreitbar ist jedenfalls, daß in dem Ausdruck (14) für ds^2, wie er von Einstein selbst durch spezielle Festsetzung der zehn Potentiale schließlich vereinfacht wurde[4]), alle diese Potentiale wieder verschwunden sind bis auf das einzige g_{44}, das dem ursprünglichen Newtonschen Potential entspricht[5]). Auch die Metrik des vierdimensionalen Raumes, also der Inbegriff des Einsteinschen Naturgesetzes, ist somit keineswegs etwas absolut Eindeutiges, sondern bleibt innerhalb eines gewissen Spielraumes[6]) willkürlich.

Hiernach ist auch die von den Relativisten häufig gebrauchte Ausflucht[7]) zu beurteilen, ihre Koordinaten x_1, x_2, x_3 seien keine kartesischen, da es solche in ihrem nichteuklidischen Raume gar nicht

[1]) Die Perihelverschiebung des Merkur würde im Raume jährlich nicht mehr als 120 km betragen.

[2]) Vgl. Fußnote 4, S. 239.

[3]) A. Einstein, Berl. Sitzungsber. 1915, S. 831.

[4]) Vgl. Formel (19) in Ann. d. Phys. (4) **72**, 233, 1923.

[5]) Die neun anderen Potentiale Einsteins sind teils 0, teils 1 geworden, teils eliminiert. Auch Fr. Kottlers [a. a. O., S. 210, Formel (63)] Ausdruck der Perihelverschiebung enthält nur noch g_{44} und ist das Ergebnis verschiedener Vernachlässigungen.

[6]) Fr. Kottler, a. a. O., S. 207: „wir können den g_{ik} vier willkürliche Bedingungen auferlegen“.

[7]) K. Lanczos, vgl. Fußnote 5, S. 240.

geben kann. Ausflucht nenne ich es, denn da, wo die Relativisten die Ergebnisse ihrer Annahmen mit den Beobachtungen vergleichen, behandeln sie ihre x_1, x_2, x_3 ohne weiteres als kartesische Koordinaten und transformieren sie auch nach den Regeln der euklidischen Geometrie in Polarkoordinaten[1]). Der Umstand, daß sie vorher den nichteuklidischen Raum betreten haben, gibt ihnen freie Bahn für weitestgehende Spekulationen mit den verschiedenen nichteuklidischen Geometrien. Womit sich schließlich alles beweisen läßt oder aber eigentlich gar nichts.

Abgesehen davon, daß wir längst eine durchaus befriedigende Erklärung für die Abweichung des Merkurperihels durch Einwirkung sonnennaher Massen[2]) haben, hat E. Grossmann neuerdings gezeigt[3]), daß der zu erklärende Betrag keineswegs gleich den von Einstein geforderten 43 Bogensekunden sein kann, sondern höchstwahrscheinlich zwischen 29 und 38″ liegt. Hierin liegt also weit eher ein starkes Argument gegen die Relativitätstheorie als für sie. Jedenfalls hat Einstein keineswegs „die Gesetze der Himmelsmechanik aus begrifflichen Formulierungen erklärt“[4]), sondern er hat ganz einfach das Newtonsche Gesetz künstlich in seinem auf einem Postulat beruhenden Formelsystem untergebracht, mit dem Erfolge, daß sich der von ihm abgeleitete Wert von 43″ zwar den älteren Beobachtungsdiskussionen anschmiegt, den neueren aber widerspricht.

§ 4. Lichtablenkung. Die Ablenkung von Strahlen, die nahe an der Sonne vorbeigehen, hatte Einstein ursprünglich zu 0,875″ berechnet: erst später zu 1,75″, wobei der Übergang von der ersten zur zweiten Methode nicht völlig durchsichtig ist. Den ersten Wert hat, wie zuerst Lenard hervorgehoben[5]) hat, bereits 1801 J. Soldner ohne alle Relativitätstheorie abgeleitet mit der einfachen Annahme, daß das Licht der Gravitation ebenso unterliege wie die Materie. Die Bahn des Lichtquants um die Sonne ist dann eine Hyperbel. Seine Geschwindigkeit wird veränderlich und ist durch Gleichung (2) bzw. (2a) gegeben. Für Lichtstrahlen, die im Abstand S an der Sonne vorbeigehen und zur Erde ($r = 1$) gelangen, ist $p = r = 1$. Damit wird Gleichung (2a) zu

$$c^2 = k^2(e^2 + 1), \tag{19}$$

---

[1]) Z. B. Fr. Kottler, a. a. O., S. 208, 209.

[2]) H. Seeliger, Münch. Akad. Ber. 1901, 1906; Akad. Abh. 1891.

[3]) E. Grossmann, Astron. Nachr. **214**, 41 u. 195, 1921.

[4]) H. Reichenbach, ebenda **213**, 307, 1921.

[5]) P. Lenard, Äther und Uräther, 2. Aufl., S. 43, Leipzig 1922; Bode, Astron. Jahrb. f. 1804, S. 161.

wo c die von uns beobachtete Lichtgeschwindigkeit ist. Weil hier e außerordentlich viel größer als 1 und $A = \frac{k}{c}$ die Aberrationskonstante ist, wird

$$e = \frac{1}{A}. \tag{20}$$

Die von uns beobachtete Ablenkung des Strahles ist offenbar in großer Annäherung gleich dem doppelten Winkel zwischen Tangente und Radiusvektor im Kurvenpunkte $p = r = 1$. Die Tangente dieses sehr kleinen Winkels ist aber in rechtwinkligen Koordinaten $= \frac{dx}{dy} = \frac{y}{p + (e^2 - 1)x}$, wenn $y^2 = 2px + (e^2 - 1)x$ die Scheitelgleichung der Hyperbel ist. Für $p = r = 1$ ist auch $y = 1$, und weil e sehr viel > 1, folgt damit für die Lichtablenkung

$$L = 2 \frac{dx}{dy_{(y=1)}} = \frac{2}{e^2 S} = 2 \frac{A^2}{S}. \tag{21}$$

Dies der Soldnersche Wert. Mit $S = \text{arc } 16'\,0''$, $A = 20{,}521''$ wird $L = 0{,}878''$.

Die Beobachtungen der Sonnenfinsternis vom 19. Mai 1919 ergaben zur großen Genugtuung der Relativisten etwa den doppelten Wert[1]) hiervon, nämlich 1,98″. Allein die gemessenen Winkel nehmen mit wachsendem S rasch ab und aus verschiedenen Gründen sind diese Beobachtungen keiner großen Genauigkeit fähig. Diejenigen anläßlich der Sonnenfinsternis vom 21. September 1922 haben gezeigt, daß alle bisherigen Messungen zu ungenau sind, um sichere Schlüsse zuzulassen. Wie E. Gehrcke neuerdings bemerkt[2]), wäre der doppelte Wert des Soldnerschen durch die einfache Annahme zu erhalten, das Licht sei doppelt so schwer als die Materie, anders ausgedrückt: die Gravitationskonstante habe für Lichtquanten den doppelten Wert wie für Materie[3]). St. Mohorovičić hatte aus seiner Gravitationstheorie[4]) ursprünglich ebenfalls nur den Soldnerschen Betrag erhalten. Mit der Zusatzhypothese, daß dem Licht schwere Masse zukommt, findet er neuerdings[5]) gleichfalls den doppelten Wert.

Um letzteren zu erhalten, halte ich, ohne mich auf irgendwelche Äthertheorie einzulassen, neben der Voraussetzung von der Schwere

---

[1]) Vgl. Fr. Kottler, a. a. O., S. 232.

[2]) E. Gehrcke, ZS. f. techn. Phys. 4, 297, 298, 1923.

[3]) Angesichts der geringen Kenntnisse, die wir vom Lichtquant bis jetzt haben, liegt darin durchaus nichts Ungeheuerliches.

[4]) St. Mohorovičić, Naturwissenschaftl. Wochenschr. (N. F.) 21, 145, 1922.

[5]) Derselbe, ZS. f. Phys. 18, 61, 1923.

der Lichtquanten nur folgende Zusatzannahme für nötig: „In der Entfernung r von Massenzentren ist, abgesehen von der Gravitationswirkung, die Lichtgeschwindigkeit gegeben durch

$$c = c_0\left(1 + \frac{A^2}{r}\right), \tag{22}$$

wo c_0 für $r = \infty$ gilt und A die Aberrationskonstante ist“ [1]). Identifiziert man nämlich c_0 in (22) mit der Geschwindigkeit in (2a), so erhält man eine korrigierte Lichtgeschwindigkeit V, indem man die rechte Seite von (2a) mit $\left(1 + \frac{A^2}{r}\right)^2 \simeq 1 + \frac{2A^2}{r}$ multipliziert. Dies gibt

$$V^2 = 2k^2\left(\frac{2}{r} - \frac{\frac{1}{2}e^2}{p}\right). \tag{23}$$

Das Lichtquant bewegt sich also in einer Hyperbel von der Exzentrizität $e\sqrt{\frac{1}{2}}$, statt wie früher e, und damit wird Gleichung (21) zu

$$L = \frac{4A^2}{S}, \tag{24}$$

also 1,756″. Überdies zeigt Gleichung (23), daß damit für Licht die Gravitationskonstante tatsächlich $2k^2$ geworden ist, während sie für die Materie k^2 ist.

Damit hört allerdings die Lichtgeschwindigkeit auf, eine Konstante zu sein; allein diese Eigenschaft als „absolute Grenzgeschwindigkeit der Welt“, auf der die spezielle Relativitätstheorie ursprünglich aufgebaut war, ist von Einstein längst wieder aufgegeben worden. Die allgemeine Relativitätstheorie läßt „Überlichtgeschwindigkeiten“ zu, jedoch nur in Gravitationsfeldern. Inzwischen hat sich aber herausgestellt [2]), daß, ganz abgesehen von Gravitationsfeldern, die Lichtgeschwindigkeit in Metalldämpfen größer ist als im leeren Raume.

Natürlich sollen die Formeln (20) bis (23) keineswegs das Wesen des Äthers oder des „Raumes“ zu ergründen suchen. Sie sollen lediglich zeigen, daß auch ohne Relativitätstheorie mit plausibeln Annahmen eine Lichtablenkung von dem Betrage dargestellt werden kann, den die Relativisten für eine „noch endgültigere“ Bestätigung [3]) ihrer Theorie halten, als die Perihelverschiebung. Außerdem aber

---

[1]) Die Lichtgeschwindigkeit, die wir mit dem Werte 299 865 km/sec nur auf etwa 26 km/sec genau zu kennen glauben, würde damit sogar an der Sonnenoberfläche nur um $\frac{A^2 c}{S}$, d. h. um knapp $^2/_3$ km/sec größer als in unendlicher Entfernung von der Sonne.

[2]) Vgl. Lenard, Äther und Uräther, S. 51.

[3]) Vgl. W. Pauli, Enc. d. math. Wiss. V, 2, 732, 1920.

sind zahlreiche sonstige Ursachen[1]) denkbar, wie Brechungserscheinungen verschiedensten Ursprungs (Sonnenatmosphäre, Korona, Courvoisiereffekt), Ätherverdichtungen (oder -verdünnungen) in der Nähe der Sonne, photographische Wirkungen auf der Aufnahmeplatte. Die meisten dieser Einflüsse würden sich ohne Zweifel durch sehr stark konvergierende Potenzreihen nach $1/r$ darstellen lassen und ähnlich wirken wie Gleichung (22), d. h. wir kommen praktisch wieder bei der ominösen „Metrik des Raumes" an, die einen Ersatz für annähernd jede physikalische Ursache abgeben kann.

§ 5. Rotverschiebung. Noch viel weniger kann die Rotverschiebung der Spektrallinien als stichhaltiger Beweis für eine so umwälzende Theorie gelten. Sie soll, wenn ν die Frequenz des betreffenden Lichtes und S der Sonnenhalbmesser ist, nach Einstein gegeben sein durch

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{k^2}{c^2 S} = -\frac{A^2}{S} = -2{,}13 \cdot 10^{-6}. \qquad (25)$$

Das einzig Bemerkenswerte an dieser Formel ist, daß wiederum im Zähler das Quadrat der Aberrationskonstante auftritt, im Nenner eine Länge wie in (15), (16), (21) und (24). Für Licht von 4000 Å erhält man so eine Verschiebung von $8{,}5 \cdot 10^{-3}$ Å, was noch meßbar, aber doch ein sehr kleiner Betrag ist. Die natürlichste Darstellung der Rotverschiebung gibt neuerdings Lenard[2]) mit Hilfe der Energieänderung des von der Sonne auf große Entfernung weglaufenden Lichtquants unter Benutzung der bekannten Planckschen Beziehung $E = h\nu$ und der von F. Hasenöhrl[3]), wonach $h\nu = mc^2$ ist.

Nebenbei bemerkt würde Gleichung (25) auch aus Gleichung (22) folgen, denn Gleichung (22) gibt differentiiert unter der erlaubten Vernachlässigung von A^4 sofort $\frac{dc}{c} = -A^2 \cdot \frac{dr}{r^2}$. Integriert man, und zwar bezüglich r zwischen dem Sonnenhalbmesser S und dem Erdbahnradius $= 1$, so folgt, weil S klein gegen 1 ist:

$$\frac{\Delta c}{c} = -\frac{A^2}{S} + A^2 \simeq -\frac{A^2}{S}.$$

Wenn λ die Wellenlänge ist, die für einen Strahl homogenen Lichtes als Konstante zu behandeln ist, und ν die Frequenz, so ist natürlich $\lambda \cdot \nu = c$, also $\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\Delta c}{c}$, mithin $\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{A^2}{S}$, wobei ich wiederum

[1]) Fr. Kottler, a. a. O., S. 285.

[2]) A. a. O., S. 101, Fußnote 12. E ist die Energie des Lichtquants, ν die Frequenz, m die Masse, h die Plancksche Konstante.

[3]) Wien. Ber. 113, 1039, 1904; vgl. P. Lenard, Äther und Uräther, S. 46.

betone, daß ich in dieser Herleitung lediglich ein mathematisches Kunststück erblicke. Für ein solches wird man aber auch die Einsteinsche Theorie halten müssen. Die Zahl der anderweit möglichen Ursachen für eine solche Linienverschiebung ist außerdem noch größer als für die Lichtablenkung. Ihre Aufzählung erübrigt sich hier, da aus der sorgfältigen Zusammenstellung von Fr. Kottler[1]) und noch deutlicher aus einer Arbeit von L. C. Glaser[2]) zu ersehen ist, daß eine Rotverschiebung überhaupt noch nicht zweifelsfrei festgestellt worden ist[3]). Eine noch neuere Veröffentlichung von St. John[4]) berichtet allerdings wieder über Ergebnisse, die man teilweise als positiv ansehen kann, wenn man unaufgeklärte Strömungserscheinungen in der Sonnenatmosphäre hinzunehmen will. Aber angesichts dessen, daß ungeheuer Vieles an der Sonne noch unaufgeklärt ist, erscheint es sonderbar, wenn bei jeder neuen Messung von Sonnenlinien fast an nichts anderes mehr gedacht wird, als an eine Bestätigung oder Widerlegung irgend einer verwickelten Theorie.

Zusammengefaßt ergibt sich: Die von den Relativisten angeführten astronomischen Erscheinungen sind als Beweismittel für die Relativitätstheorie durchaus unzureichend. Da Einsteins Hypothese letzten Endes nur auf einem rein formal mathematischen Postulat aufgebaut ist und überdies keineswegs zu eindeutigen Ergebnissen führt, besteht kein Anlaß, sich der „Massensuggestion“[5]) von der Relativität des Zeitbegriffs hinzugeben.

Ludwigsburg, 8. April 1924.

---

[1]) A. a. O., S. 221.

[2]) L. C. Glaser, Phys. ZS. **23**, 100, 1922.

[3]) Vgl. die bemerkenswerte allgemeine Diskussion bei Lenard (a. a. O.) über die möglichen Gravitationswirkungen auf das Sonnenlicht.

[4]) St. John, ZS. f. Phys. **21**, 159, 1924.

[5]) Vgl. E. Gehrcke, Kritik der Relativitätstheorie, Berlin 1924, und S. Mohorovičić, Die Einsteinsche Relativitätstheorie und ihr math., phys. und philos. Charakter, Berlin-Leipzig 1923.

Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden.

Von **P. Lindau** in Bonn.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.

(Erste Mitteilung.)

(Eingegangen am 26. Mai 1924.)

Als Einleitung zu einer vollständigen Ausmessung und Analyse des positiven Stickstoffspektrums II wird das benutzte Meßverfahren beschrieben und auf seine Genauigkeit untersucht.

Der Fortschritt in der Erkenntnis des Baues der Bandenspektra macht es lohnend, auch linienreiche Bandenspektra vollständig auszumessen und die Theorie an ihnen zu prüfen. Freilich steht bei Anwendung des normalen Präzisionsverfahrens einem solchen Unternehmen die Mühseligkeit der Aufgabe entgegen. Nur wenn ein schnell wirkendes Meßverfahren benutzt werden kann, besteht Aussicht, daß eine größere Zahl von Bandenspektren mit einiger Vollständigkeit geprüft wird, und daß mit dem bisherigen eklektischen Verfahren gebrochen werden kann. Auf Anregung von Prof. Konen habe ich nun eine möglichst vollständige Untersuchung des in der Überschrift genannten Spektrums in Angriff genommen und durchgeführt. In dieser ersten Mitteilung beschränke ich mich auf eine Beschreibung und Prüfung des Meßverfahrens. Angesichts der Bedenken, die gegen dies Verfahren geäußert worden sind, erscheint eine solche Prüfung nicht überflüssig. Es wird sich indes zeigen, daß zwar aus den mit allen Mitteln der Technik hergestellten Aufnahmen größter Dispersion durch sorgfältige Messung mittels Teilmaschine viel mehr herausgeholt werden kann; jedoch erweist sich meines Erachtens zugleich, daß das Verfahren für den vorliegenden Zweck (und vermutlich viele andere Zwecke) vollkommen genügt und hinsichtlich der Fehlergrenzen mit vielen mit der Meßmaschine ausgeführten Bestimmungen einen Vergleich wohl aushalten kann. Vor allem aber ermöglicht es erst tatsächlich die Ausmessung auch der

linienreichsten Spektra in relativ kurzer Zeit. In einer zweiten Mitteilung sollen die Meßergebnisse für das Stickstoffspektrum beschrieben werden, und eine dritte Mitteilung wird sich mit den Kombinationsbeziehungen beschäftigen. Eine kurze vorläufige Mitteilung über die Hauptergebnisse ist bereits gemacht worden[1]). Das Ziel war, im Anschluß an die Arbeiten von Heurlinger, Kratzer und Hulthén die Strukturverhältnisse der in Frage stehenden Banden soweit wie möglich zu klären. Zu den in Kaysers Handbuch, Bd. 5, S. 792 gemachten Literaturangaben, die bis 1910 reichen, seien noch die unten angegebenen Untersuchungen hinzugefügt[2]). Endlich bemerke ich, daß ich die Ausarbeitung des Meßverfahrens und die Messungen gemeinsam mit Frl. Fassbender unternommen habe, die ihrerseits die negativen Stickstoffbanden teils nach dem Präzisionsverfahren, teils nach dem gleichen Verfahren wie ich untersucht hat.

Das Meßverfahren. Die Untersuchung eines so linienreichen Spektrums — die Liniendichte beträgt z. B. im Mittel zwischen 3450 und 3900 Å.-E. fünf Linien pro Å.-E. — fällt in die eingangs geschilderte Kategorie. So wurde im Anschluß an Exner und Haschek[3]) ein Projektionsverfahren ausgearbeitet.

Die Apparatur besteht aus Projektionsvorrichtung und Meßschirm. Die ganze Projektionsvorrichtung ist auf einer optischen Bank von Max Kohl, Chemnitz, angeordnet. Das Objektiv ist ein Zeisssches Tessar mit der Lichtstärke $f:6{,}3$ und $f = 21$ cm Brennweite. Der Plattenhalter ist einmal parallel zur optischen Achse als Ganzes auf der optischen Bank verschiebbar. Eine Schlittenführung gestattet die Bewegung der Platte allein in Richtung des Spektrums und ein Gelenk die Drehung derselben um eine zur optischen parallelen Achse. Durch die erste Bewegung können beliebige Teile des Spektrums

---

[1]) R. Mecke u. P. Lindau, Phys. ZS. **25**, 1924.

[2]) A. Fowler u. R. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **85**, 377—388, 1911; R. Fortrat, Thèse Paris 1914; P. Lewis, Astrophys. Journ. **40**, 148—153, 1914; R. Zeit, ZS. f. wiss. Photogr. **21**, 1—27, 1921, Dissert. Bonn; M. Toussaint, ZS. f. Phys. **19**, 293—302, 1923; vollständige Literatur in Kayser u. Konen, Handbuch, Bd. 7 (2).

[3]) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad., math.-nat. Kl., 1896, S. 197, Anm.; B. Hasselberg, Sv. Vetensk. Akad. Handl. **36**, Nr. 2; Astrophys. Journ. **16**, 300—319, 1902; **16**, 20—48, 1903; K. Kostersitz, Astrophys. Journ. **16**, 262—264, 1903; H. Kayser, Abh. Berl. Akad. 1903, II, S. 18; H. Konen, ZS. f. wiss. Photogr. **1**, 273 ff., 1903; E. Haschek u. K. Kostersitz, Boltzmann-Festschr., S. 497—500, 1904; H. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie I, S. 729, 1910; P. Joye, Thèse, S. 74—82, 1909; F. Exner u. E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck, 2. Aufl., 1911.

eingestellt, durch die letzte die Spektrallinien senkrecht gestellt werden. Um Krümmungen der Platte zu vermeiden, wird sie am unteren Rande durch zwei Federn, am oberen durch eine Messingleiste, die mittels einer Schraube angezogen werden kann, fest an den Halter gepreßt. Zahn und Trieb ermöglichen die Einstellung beliebiger Teile der Linien auf den Meßstreifen. Außerdem kann die Plattenebene durch Drehung des Halters um eine vertikale Achse der Schirmebene parallel gemacht werden. Als Lichtquelle diente eine gewöhnliche Bogenlampe. Zum Schutz der Gelatineschicht und des Objektivs gegen die Wärmewirkung war eine Küvette mit destilliertem Wasser zwischen Lichtquelle und Kondensor angebracht.

Der Schirm besteht aus einem Holzrahmen (80:115), der mit Zeichenpapier bespannt ist. Quer darüber etwa in der Mitte läuft der Meßstreifen, ein Streifen aus Koordinatenpapier, auf welchem die Meßskale aufgezeichnet ist. Da dieser wegen der unvermeidlichen Verzerrungen nicht feucht aufgezogen werden konnte, so wurde er durch zwei Holzleisten fest auf den Schirm gedrückt. Ihm parallel läuft ein zweiter Streifen über Rollen, auf dem die als Normalen dienenden Linien des auszumessenden Gebietes eingetragen sind und der zur schnellen Orientierung dient. Die ganze Vorrichtung hängt in zwei Rollen, die über eine Eisenstange laufen und eine Verschiebung des Schirmes in seiner Ebene gestatten. Mittels einer Schraube kann der Schirm um die Aufhängestange als Achse gedreht und senkrecht zur optischen Achse eingestellt werden. Die Einstellung geschieht in der Weise, daß eine mit einer feinen Öffnung versehene Metallplatte an Stelle des Spektrogramms in den Halter eingesetzt wird und daß das durch diese Öffnung aus dem Lichtkegel herausgeschnittene Strahlenbündel sowohl an der Vorderseite des Objektivs als auch an einem auf den Schirm aufgesetzten ebenen Spiegel in sich selbst reflektiert wird. Die benutzte Apparatur wurde im Institut gebaut.

Das auszumessende Spektrum wird zusammen mit dem Vergleichsspektrum auf die Skale projiziert. Die Dimensionen sind so gewählt, daß einer Ångström-Einheit auf dem Schirm 2 cm entspricht. Diese sind in Zehntel unterteilt; die Hundertstel werden geschätzt. Auf der Platte umfaßt eine Ångström-Einheit etwa 1 mm. Das Gesichtsfeld beträgt 55 Å.-E. Davon werden nur die mittleren 20 zur Ablesung benutzt. Die Wellenlängen wurden direkt in Ångström-Einheiten abgelesen. Die Normalen entnahmen wir der von Burns[1])

[1]) K. Burns, ZS. f. wiss. Photogr. **12**, 207 ff., 1913.

im hiesigen Institut ausgeführten Ausmessung des Eisenspektrums, die für diesen Zweck als fehlerfrei gelten kann. Als Normalen dienten entweder Umkehrungen oder nicht zu intensive wohldefinierte Linien, weil diese eine größere Einstellgenauigkeit ermöglichen. Außerdem erhielten wir durch Reduktion der Standardlinien auf das Vakuum [1]) sofort die reduzierten Wellenlängen.

Wir suchten uns auf mehrfache Weise ein Urteil zu bilden über die Genauigkeit, die wir mit unserer Methode erreichen können. Zunächst verglichen wir die Ergebnisse mehrmaliger Ablesungen sowohl unter sich wie auch mit Zahlen, die von anderer Seite angegeben wurden. Wir benutzten dazu die Burnsschen Originalaufnahmen und verglichen die erhaltenen Werte mit den von Burns selbst am Komparator angestellten Messungen. Die nachstehende Tabelle gibt einen Auszug von 25 beliebig herausgegriffenen Werten aus dem Meßmaterial. Es wurden zwei aufeinanderfolgende Ablesungen gemittelt und dieses Mittel mit den auf zwei Stellen gekürzten Zahlen von Burns verglichen.

Tabelle 1.

1. Ablesung in Å	2. Ablesung in Å	Differenz in 0,01 Å	Mittel	Burns	Mittel Burns in 0,01 Å
2872,34	2872,34	0	2872,34	2872,34	0
72,39	72,39	0	72,39	72,38	+ 1
73,40	73,40	0	73,40	73,40	0
75,30	75,30	0	75,30	75,31	− 1
75,36	75,35	+ 1	75,36	75,34	+ 2
77,30	77,30	0	77,30	77,30	0
78,76	78,78	− 2	78,77	78,76	+ 1
80,56	80,57	− 1	80,57	80,58	− 1
80,74	80,73	+ 1	80,74	80,76	− 2
86,28	86,29	− 1	86,29	86,32	− 3
87,78	87,78	0	87,78	87,81	− 3
92,49	92,49	0	92,49	92,49	0
93,75	93,76	− 1	93,76	93,76	0
93,88	93,89	− 1	93,89	93,88	+ 1
94,49	94,51	− 2	94,50	94,51	− 1
98,36	98,38	− 2	98,37	98,35	+ 2
99,43	99,43	0	99,43	99,42	+ 1
2901,38	2901,38	0	2901,38	2901,38	0
01,92	01,92	0	01,92	01,92	0
04,15	04,15	0	04,15	04,16	− 1
07,49	07,51	− 2	07,50	07,52	− 2
08,87	08,85	+ 2	08,86	08,86	0
09,50	09,50	0	09,50	09,50	0
12,25	12,25	0	12,25	12,26	− 1
14,31	14,30	+ 1	14,31	14,31	0

[1]) W. F. Meggers u. C. G. Peters, Measurements of the Index of Refraction of Air for Wave-Lengths from 2218 Å to 9000 Å; Bull. Bur. Stand. **15**, 698—738, 1918, Nr. 327; Astrophys. Journ. **50**, 56—71, 1919.

Es ergibt sich daher unter Nichtberücksichtigung des Vorzeichens folgende Verteilung der Differenzen:

0	1	2	3
10	9	4	2

(in 0,01 Å).

Als Mittelwert der Differenzen gegen Burns erhalten wir 0,0092 Å.

Eine weitere Möglichkeit zur Prüfung des Verfahrens hatten wir dadurch, daß wir bei der Ausmessung der violetten Cy-Bande 3590[1]) sämtliche Linien des Vergleichsspektrums mitmaßen. Die folgende Tabelle, in der die Werte der ersten Spalte wiederum aus zwei Ablesungen gemittelt sind, enthält die Ergebnisse.

Tabelle 2.

Gemessen	Burns	Differenz in 0,01 Å	Gemessen	Burns	Differenz in 0,01 Å
3545,64	3545,64	0	3575,38	3575,38	0
52,11	52,11	0	76,75	76,76	− 1
53,73	53,74	− 1	81,65	81,65	0
54,90	54,92	− 2	84,66	84,66	0
56,86	56,88	− 2	84,94	84,96	− 2
67,04	67,05	− 1	85,31	85,32	− 1
68,81	68,83	− 2	85,70	85,71	− 1
68,99	68,98	+ 1	86,12	86,12	0
70,10	70,10	0	87,26	87,25	+ 1
70,25	70,24	+ 1	88,66	88,62	+ 4
72,00	72,00	0	88,93	88,92	+ 1
73,40	73 40	0	89,11	89,11	0
73,84	73,84	0	89,44	89,45	− 1
3573,90	3573,89	+ 1	95,31	95,29	+ 2
75,24	75,25	− 1	99,61	99,63	+ 2

Aus diesen 30 Messungen ergibt sich als mittlere Differenz 0,0093. Dabei ist die Verteilung der Differenzen die folgende:

0	1	2	3	4
11	12	6	0	1

(in 0,01 Å).

Um zwei aufeinanderfolgende Meßreihen miteinander vergleichen zu können, maßen wir einen Teil des Stickstoffspektrums zweimal hintereinander aus und erhielten dabei als mittleren Unterschied der Messungen bei 2305 Ablesungen 0,0053.

[1]) Noch nicht publiziert.

Die Abweichungen verteilen sich folgendermaßen:

0	1	2	3	4
1294	818	173	16	4

(in 0,01 Å).

Schließlich hatten wir eine indirekte Prüfung des Verfahrens in der Präzision, mit der sich die Kombinationsbeziehungen bewährten. Doch soll das Material hierzu der nächsten Mitteilung vorbehalten sein.

Hieraus und aus den mitgeteilten Zahlen (die nur einen kleinen Bruchteil der mir vorliegenden bilden) ziehe ich den Schluß, daß das benutzte Verfahren in der Hand geübter Benutzer den hier zu stellenden Anforderungen genügt, und daß es daher unbedenklich angewendet werden dürfte. Auf den Vergleich mit früheren Messungen, insbesondere den Messungen des Herrn Zeit, wird noch einzugehen sein.

Über eine Erweiterung der Adiabatenhypothese.

Von K. Försterling in Jena.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1924.)

Man kann auf zweifache Weise einer Welle Energie adiabatisch zuführen: 1. Man läßt die Welle von einem Atom absorbieren und wirkt auf das angeregte Atom adiabatisch ein und läßt es dann die Strahlung emittieren. 2. Man wirkt mit Hilfe eines bewegten Spiegels direkt auf die Strahlung im freien Äther ein. Es wird angenommen, daß beide Verfahren zu demselben Ziel führen, und die Richtigkeit dieser Hypothese am Dopplereffekt direkt bestätigt.

1. Man nennt eine Einwirkung auf die Bewegung eines periodischen Systems adiabatisch, wenn sie so langsam erfolgt, daß die Veränderung, welche die Bahn des Systems während einer Periode erleidet, nur sehr gering ist.

Die Ehrenfestsche Adiabatenhypothese besagt nun, daß eine quantentheoretisch ausgezeichnete Bahn bei einer adiabatischen Einwirkung quantentheoretisch ausgezeichnet bleibt.

Stellen wir uns nun ein emittierendes Atom bzw. die von ihm emittierte Welle vor. Wir können die Energie der emittierten Welle auf zweierlei prinzipiell verschiedene Weise verändern:

Wir können auf das angeregte Atom, bevor wir die Energie ausstrahlen lassen, adiabatisch einwirken, wobei die Quantenbahnen in entsprechend deformierte Bahnen übergehen, indem wir es z. B. in ein elektrisches Feld bringen, es in Bewegung setzen usw.

Wir können aber auch die Energie durch Übergang auf die entsprechende Endbahn zuerst an den Äther abgeben lassen, und dann etwa mit einem bewegten vollkommen reflektierenden Spiegel der Welle Energie zuführen oder entziehen.

Wir wollen nun die Reflexion an dem Spiegel so eingerichtet denken, daß die Wellen auch nach der Reflexion von einem Punkte auszugehen scheinen.

Unsere Erweiterung der Adiabatenhypothese geht nun dahin, daß wir annehmen, daß diese beiden Einwirkungen genau zu demselben Resultat führen. Wir sind demnach in der Lage, die Dämpfungen der Wellen, welche z. B. von einem Atom mit oder ohne Magnetfeld emittiert werden, zueinander in Beziehung zu setzen.

Denken wir uns einem ruhenden angeregten Atom z. B. Energie zugeführt, indem wir es in ein Magnetfeld bringen und lassen es

sodann die Welle emittieren, so soll nach unserer Hypothese die Welle dieselbe Gestalt haben, als wenn das Atom die Welle ohne Feld emittiert, die Strahlung aber nach der Emission an einer vollkommen reflektierenden, sich mit geeigneter Geschwindigkeit kontrahierenden Kugel, in deren Mittelpunkt sich das Atom befand, reflektiert wird.

Leider sind wir noch nicht in der Lage, die Dämpfungen der Elementarwellen in dem eben beschriebenen Falle zu messen. Daß die Frequenzen richtig durch unsere Hypothese bestimmt werden, ist ohne weiteres aus der Form der Bohrschen Frequenzbedingung ersichtlich, nach der die an den Äther abgegebene Energie ΔE, dividiert durch ihre Frequenz ν, gleich der Plankschen Konstanten h ist, sowohl mit wie ohne Magnetfeld. Ebenfalls gilt aber auch für die

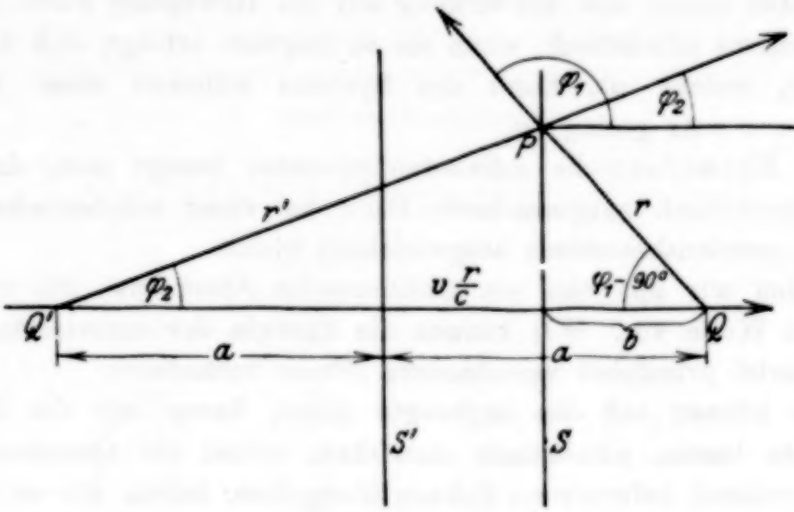


Fig. 1.

Frequenzänderung einer Welle mit der Energie ΔE bei der Reflexion am bewegten Spiegel, daß $\Delta E/\nu$ vor und nach der Reflexion denselben Wert hat.

Eine Prüfung unserer Hypothese können wir dagegen in weiterem Umfange erreichen, indem wir die Strahlung eines bewegten Atoms mit der eines ruhenden vergleichen. Aus der Optik bewegter Körper und der Relativitätstheorie ist ja das Feld einer bewegten Lichtquelle zu berechnen, wenn man dasjenige der ruhenden kennt.

Wir denken uns also das eine Mal das angeregte Atom allmählich in Bewegung gesetzt und dann die Strahlung emittierend. Das andere Mal denken wir uns das ruhende Atom zur Emission durch Übergang zwischen den entsprechenden Quantenbahnen gelangend, und dann der entstandenen Kugelwelle die entsprechende Energie derart zu-

geführt, daß nach der adiabatischen Einwirkung die Wellen von einem bewegten Mittelpunkt auszugehen scheinen.

2. Wir zeigen zunächst, daß die von einer ruhenden Lichtquelle ausgehenden Lichtstrahlen nach Reflexion an einem bewegten ebenen Spiegel von einer bewegten Lichtquelle auszugehen scheinen. Wir nehmen an, daß sich der Spiegel mit der Geschwindigkeit v parallel seiner Normalen in der Richtung der X-Achse bewegt. Die Richtungskosinus der absoluten Strahlen vor und nach der Reflexion seien $-\alpha_1$ und $+\alpha_2$. Kürzt man noch $v/c = \beta$ ab, so gibt das Huyghenssche Prinzip die Beziehung zwischen α_1 und α_2:

$$\frac{1+\beta\alpha_1}{\sqrt{1-\alpha_1^2}} = \frac{1-\beta\alpha_2}{\sqrt{1-\alpha_2^2}}. \tag{1a}$$

Hieraus ergibt sich zunächst:

$$\begin{aligned}&(1+\beta\alpha_1)^2(1-\alpha_2^2)-(1-\beta\alpha_2)^2(1-\alpha_1^2)\\ &=(\alpha_1+\alpha_2)\{2\beta+(1+\beta^2)(\alpha_1-\alpha_2)-2\beta\alpha_1\alpha_2\}=0.\end{aligned}$$

Da aus $\alpha_2+\alpha_1=0$ folgen würde $-\alpha_1=\alpha_2$ oder nach Fig. 1 $+\cos\varphi_1=\cos\varphi_2$, d. h. daß beide Wellen entweder auf den Spiegel zu oder von ihm weglaufen würden, so kann α_1 nicht gleich $-\alpha_2$ sein und es muß:

$$2\beta+(1+\beta^2)(\alpha_1-\alpha_2)-2\beta\alpha_1\alpha_2=0$$

sein. Hieraus ergibt sich

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_1+\beta}+\frac{\alpha_2}{\alpha_2-\beta}=\frac{2}{1-\beta^2}, \tag{1b}$$

$$\frac{1+\beta\alpha_1}{\alpha_1+\beta}=\frac{1-\beta\alpha_2}{\alpha_2-\beta}, \tag{1c}$$

oder durch Kombination mit (1a):

$$\frac{\alpha_1+\beta}{\sqrt{1-\alpha_1^2}}=\frac{\alpha_2-\beta}{\sqrt{1-\alpha_2^2}}. \tag{1d}$$

Diese bekannten Formeln sind lediglich ein Ausdruck für das Huyghenssche Prinzip.

Wir zeigen jetzt, daß die Wellen, welche von einer ruhenden Lichtquelle Q ausgehen, und dann an dem mit der Geschwindigkeit $v \mathbin{/\!/} x$ bewegten Spiegel reflektiert werden, von der mit der Geschwindigkeit $2v$ bewegten scheinbaren Lichtquelle Q' auszugehen scheinen. Sei nämlich S die Lage des Spiegels bei der Ankunft des Lichtstrahls in P, S' die Lage zur Zeit des Entsendens (Fig. 1). Erweitert man die linke Seite der Gleichung (1d) mit r, die rechte mit r', und bedenkt, daß $r\sqrt{1-\alpha_1^2}=r'\sqrt{1-\alpha_2^2}=h$ ist, so wird:

$$r\alpha_1+\beta r=r'\alpha_2-\beta r-\beta(r'-r).$$

Es wären nun nach Fig. 1 für jedes Wertepaar α_1 und α_2:

$$r\alpha_1 + \beta r = r'\alpha_2 - \beta r = a.$$

Unsere Figur würde also richtig sein, wenn wir das Glied $\beta(r' - r)$ vernachlässigen. Nun ist das Glied $\beta(r' - r)$ klein von höherer als der ersten Ordnung in β (da für $\beta = 0$ wird $r' = r$). Wir wollen es vernachlässigen. Wir werden dann aus der Gleichung:

$$r\alpha_1 + \beta r = r'\alpha_2 - \beta r$$

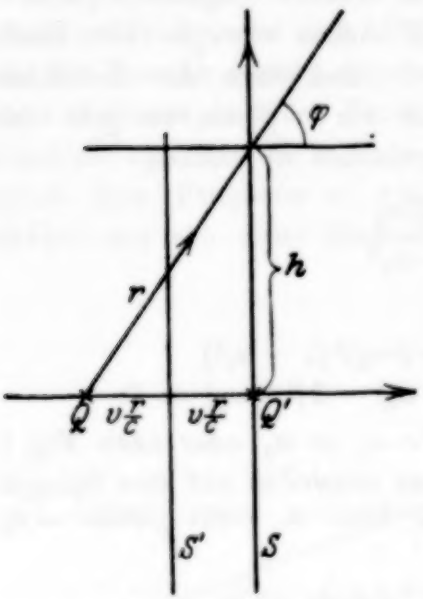


Fig. 2.

α_2 richtig, bis inklusive Größen von der Ordnung β, erhalten. Da diese Annäherung für große h zweifelhaft wird, veranschaulichen wir uns den interessanten Fall, wo $\alpha_2 = 0$ wird, in Fig. 2. Hier ergibt sich aus der Figur offenbar die Beziehung:

$$+\cos\varphi_1 = -\alpha_1 = \frac{2\beta r}{h} = \frac{2\beta}{\sqrt{1-\alpha_1^2}}.$$

Also bis auf dritte Ordnung in β

$$\alpha_1 = -2\beta.$$

Dasselbe Resultat erhalten wir aber auch aus (1 c) in derselben Näherung. Zu demselben Resultat kommt man auch für $\alpha_1 = 0$, wie man ohne weiteres sieht. Es ist dann

$$\cos(\varphi_1 - 90^0) = \alpha_1 = \frac{b}{r} = 0.$$

Nun ist die Strecke $Q'S$:

$$Q'S' = b + \frac{v}{c}r = b + \beta r$$

und somit $\cos\varphi_2$

$$\alpha_2 = \frac{2\beta r + b}{r} = 2\beta.$$

Derselbe Wert ergibt sich also auch direkt aus (1 a), wenn man höhere Ordnungen von β vernachlässigt.

Wir erhalten also in den Richtungskosinus α_1 und α_2, die Glieder von der Ordnung β, auch richtig, wenn wir in jedem Moment des Entsendens die Lichtquelle Q an dem Spiegel in der augenblicklichen Lage spiegeln. Das Bild Q' bewegt sich dabei mit der Geschwindigkeit $2v$.

Wir können also angenähert durch Reflexion an einem bewegten Spiegel erreichen, daß jedes Strahlenbüschel, dessen räumlicher Öffnungswinkel kleiner als (nahezu) 2π ist, nach der Reflexion von einer bewegten Lichtquelle auszugehen scheint. Setzen wir dagegen eine Kugelwelle voraus, so müssen wir uns eine etwas kompliziertere Anordnung denken. Wir lassen das vom ruhenden Atom emittierte Licht an einer ruhenden konzentrischen Hohlkugel reflektieren. Das Atom denken wir uns entfernt; statt dessen mögen die vom Spiegel zurückkommenden Wellen (in der Nähe des ursprünglichen Atoms) an einer unendlich dünnen, vollkommen reflektierenden Ebene, welche sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, reflektiert werden. Die an beiden Seiten reflektierte Wellenstrahlung bildet dann offenbar eine Welle, die von einem mit der Geschwindigkeit $2c = 2v$ bewegten Atom auszugehen scheint.

Um nun das Feld der bewegten Lichtquelle zu berechnen, haben wir die einem Strahlenbündel zugeführte Arbeit zu berechnen, welche gegen den Strahlungsdruck geleistet wird. Seien S_1 und S_2 die Energiemengen, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer ruhenden zum Strahl senkrecht stehenden gedachten Fläche treten, dann ist die in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit geleistete Arbeit [1])

$$(A) = S_1(\alpha_1 + \beta) - S_2(\alpha_2 - \beta), \tag{2}$$

und der Strahlungsdruck

$$p = \frac{1}{c}[S_1\alpha_1(\alpha_1 + \beta) + S_2\alpha_2(\alpha_2 - \beta)] \tag{3}$$

und

$$A = -pv. \tag{4}$$

Aus (2) und (3) findet man bekanntlich zunächst:

$$S_1(\alpha_1 + \beta)(1 + \beta\alpha_1) = S_2(\alpha_2 - \beta)(1 - \beta\alpha_2). \tag{4a}$$

Also

$$p = \frac{1}{c} S_1(\alpha_1 + \beta)\left\{\alpha_1 + \alpha_2 \frac{1 + \beta\alpha_1}{1 - \beta\alpha_2}\right\}$$

$$= \frac{1}{c} S_1(\alpha_1 + \beta)^2 \left\{\frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \beta} + \frac{\alpha_2}{\alpha_2 - \beta}\right\}$$

nach (1c), und schließlich nach (1b):

$$p = \frac{2S_1(\alpha_1 + \beta)^2}{c(1 - \beta^2)}. \tag{5}$$

Diese Formeln sind von M. Abraham abgeleitet, tatsächlich genau auf dem hier angegebenen Wege; da er jedoch interimistisch

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität 2, 331. Leipzig 1914.

das Dopplersche Prinzip benutzt, welches wir erst ableiten wollen, sind diese Rechnungen hier nochmals kurz dargestellt. Sie beruhen allein auf dem Huyghensschen Prinzip, dem Impulssatz und der Energiegleichung.

Nunmehr ziehen wir die Adiabatenhypothese heran. Diese besagt, daß sich die Energien E_1 und E_2 desselben Wellenzuges vor und nach der Reflexion wie die Schwingungszahlen ν_1 und ν_2 verhalten, also:

$$\frac{E_1}{\nu_1} = \frac{E_2}{\nu_2}.$$

In unserem Falle ist E_1 die in der Zeiteinheit vom Spiegel aufgefangene, E_2 die vom Spiegel wegeilende Energie, also:

$$E_1 = S_1(\alpha_1 + \beta); \qquad E_2 = S_2(\alpha_2 - \beta). \tag{6}$$

Wir haben demgemäß:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{S_2(\alpha_2 - \beta)}{S_1(\alpha_1 + \beta)}$$

in Übereinstimmung mit M. Abraham.

Aus (2), (4) und (5) folgt:

$$S_2(\alpha_2 - \beta) = S_1(\alpha_1 + \beta) + vp = S_1(\alpha_1 + \beta) + S_1\, 2\beta \frac{(\alpha_1 + \beta)^2}{1 - \beta^2}.$$

Also:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = 1 + 2\beta \frac{(\alpha_1 + \beta)}{1 - \beta^2}.$$

Da indes unser Spiegelungsverfahren nicht exakt die richtigen Winkel gibt, sondern in α_1 Fehler von der Ordnung β^2 sind, so wird der Quotient ν_2/ν_1 nur richtig sein bis auf Glieder β^3. Wir lassen diese fort und haben:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = 1 + 2\beta(\alpha_1 + \beta). \tag{7}$$

Um zu der Formel für den Dopplereffekt zu gelangen, haben wir noch α_1 durch α_2 zu ersetzen, denn α_2 gibt die Strahlrichtung für die bewegte Lichtquelle.

Aus (1a) findet man, wie bekannt:

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2(1 + \beta^2) - 2\beta}{1 + \beta^2 - 2\beta\alpha_2},$$

oder in unserer Näherung:

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2 - 2\beta}{1 - 2\beta\alpha_2}.$$

Also:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = 1 + 2\beta\left\{\frac{\alpha_2 - 2\beta + \beta}{1 - 2\beta\alpha_2}\right\} = \frac{1 - 2\beta^2}{1 - 2\beta\alpha_2}.$$

Hieraus folgt, wenn wir mit $u = 2v$ die Geschwindigkeit des Spiegelbildes der Lichtquelle bezeichnen, von dem nach der Reflexion die Strahlen auszugehen scheinen, und statt $1 - \frac{1}{2}\frac{u^2}{c^2}$ schreiben $\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}$:

$$\nu_2 = \nu_1 \frac{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}{1 - \frac{u}{c}\alpha_2}.$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem relativtheoretisch begründeten überein.

Ferner ist nach (4a)

$$\frac{S_2(\alpha_2 - \beta)}{S_1(\alpha_1 + \beta)} = \frac{1 + \beta\alpha_1}{1 - \beta\alpha_2} = \frac{\nu_2}{\nu_1}.$$

Da ferner aus (1) und (1b) folgt:

$$\frac{\alpha_1 + \beta}{\alpha_2 - \beta} = \frac{1 + \beta\alpha_1}{1 - \beta\alpha_2} = \frac{\nu_2}{\nu_1},$$

so hat man auch die bekannte Relation:

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{\nu_2^2}{\nu_1^2} = \frac{1 - \frac{u^2}{c^2}}{\left(1 - \frac{u}{c}\alpha_2\right)^2}.$$

Nach unserer Anwendung des Adiabatenprinzips wäre S_2 die Dichte des Energiestromes einer bewegten, S_1 die einer ruhenden Lichtquelle an der Stelle der reflektierenden Fläche, also in einer Entfernung r von der ruhenden, r' von der bewegten Lichtquelle, und zwar gilt, wenn $\mathfrak{r}'$, $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{v}$ die r', r, v entsprechenden Vektoren sind: $|\mathfrak{r}'| = \left|\mathfrak{r} + 2\frac{\mathfrak{v}}{c}r\right|$, wie man sogleich aus Fig. 1 erkennt.

Da S_2 und S_1 den Amplitudenquadraten der Feldstärken A_2 und A_1 proportional sind, so kann man auch schreiben:

$$\frac{A_2^2}{A_1^2} = \frac{1 - \frac{u^2}{c^2}}{\left(1 - \frac{u}{c}\alpha_2\right)^2}. \tag{8}$$

Diese Gleichung ist mit der von A. Einstein abgeleiteten Beziehung identisch. Natürlich gelten unsere Ableitungen nur bis zu Gliedern zweiter Ordnung in β inklusive; die höheren Ordnungen in β sind aus diesen Betrachtungen nicht mehr zu entnehmen, weil der Mecha-

nismus, mit dem wir das Licht adiabatisch beeinflussen, nur in dieser Genauigkeit ein bewegtes Bild der des ruhenden leuchtenden Atoms liefert. In dieser Annäherung ist in der Tat r' der Abstand der bewegten Lichtquelle zur Zeit des Entsendens, r derjenige zur Zeit des Eintreffens der Welle, wie es aus der Optik bewegter Körper bekannt ist.

Bei der Behandlung des Dopplereffekts und der Intensitätsverteilung der Strahlung bewährt sich unsere Erweiterung der Adiabatenhypothese durchaus. Es ist bemerkenswert, daß man nicht zu dem gewöhnlichen, sondern zu dem von der Relativitätstheorie geforderten Ausdruck für den Dopplereffekt kommt, obwohl lediglich ein Teil der bereits 1904 von M. Abraham aus der Maxwellschen Theorie abgeleiteten Gesetze der Reflexion an einem bewegten Spiegel benutzt wurde.

Betrachten wir auch die Energievermehrung, die die vom Atom ausgesandte Kugelwelle erfährt, wenn wir das Atom aus dem Zustande der Ruhe in Bewegung setzen. Wir haben zunächst für das Verhältnis der Energie irgend eines Lichtbündels, das von einem Atom ausgesandt wird, zu dem des Lichtbündels, welches durch adiabatische Beeinflussung aus dieser hervorgegangen ist [nach (6) und (7)]:

$$E_2 = E_1 \{1 + 2\beta(\alpha_1 + \beta)\}. \tag{9}$$

Mag die Bewegung $// x$ stattfinden, so ist α_1 der Kosinus der Neigung des Strahles, wenn das Atom ruht. Fassen wir zwei symmetrische Strahlen, bei denen also α_1 den gleichen, aber entgegengesetzten Wert hat, ins Auge, so ist die Energie E' beider zusammen:

$$E'_2 = E'_1(1 + 2\beta^2) = \frac{E'_1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}},$$

und indem wir alle Strahlenbündelpaare summieren, so erhalten wir für die gesamte ausgestrahlte Energie U_1 und U_2:

$$U_2 = \frac{U_1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}},$$

ebenfalls in Übereinstimmung mit den Formeln der Relativitätstheorie; denn die Kugelwelle eines ruhenden Atoms hat als Ganzes keinen linearen Impuls. Greifen wir dagegen ein einzelnes Strahlenbündel heraus, so hat dieses auch beim ruhenden Atom einen linearen

Impuls $|\mathfrak{G}_1| = \frac{E_1}{c}$ in der Richtung des Strahles. Dann lautet die Transformationsformel der Relativitätstheorie:

$$E_2 = \frac{E_1 - u\,\mathfrak{G}_x}{\sqrt{1-\frac{u^2}{c^2}}} \qquad u \parallel x$$

$$= E_1\left\{1 + \frac{u_1}{c}\,\alpha_1 + \frac{1}{2}\,\frac{u^2}{c^2}\right\} = E_1\{1 + 2\beta\alpha_1 + 2\beta^2\}$$

natürlich wiederum in Übereinstimmung mit unserer Formel (9).

Greifen wir speziell ein Strahlenbündel mit $\varphi_1 = 90^0$ heraus, so ist

$$E_2 = \frac{E_1}{\sqrt{1-\frac{u^2}{c^2}}}$$

sowohl nach unseren Formeln, wie nach den Formeln der Relativitätstheorie. Dem Winkel $\alpha_1 = 0$ entspricht $\alpha_2 = 2\beta = \frac{u}{c}$ (also nicht $\alpha_2 = 0$). Da nach der Adiabatenhypothese $\frac{E_2}{E_1} = \frac{\nu_2}{\nu_1}$, so folgt für diesen Strahl:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{u^2}{c^2}}},$$

während nach dem gewöhnlichen Ausdruck für den Dopplereffekt

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{1}{1-\frac{u^2}{c^2}}$$

sein müßte.

In einer früheren Notiz war ich kurz auf die Zusammenhänge zwischen Frequenz und Energie eingegangen. Hierbei habe ich versehentlich den Fall $\alpha_1 = 0$ als transversalen Dopplereffekt bezeichnet. Natürlich ist es unter der Annahme einer emittierten Kugelwelle unmöglich, allein aus dem Impuls- und Energiesatz das Dopplersche Prinzip vollständig abzuleiten, solange man das Verhältnis der Energien der einzelnen vom bewegten Atom ausgesandten Strahlenbüschel nicht kannte.

Anders liegen die Dinge, wenn man von der Annahme der Nadelstrahlung ausgeht. Dann müssen, wie Schrödinger gezeigt hat, Impuls- und Energiesatz zum richtigen Ausdruck für das Dopplersche Prinzip führen. In unserer Betrachtung kommt dies darauf hinaus,

daß man die Energie in einer Richtung konzentriert denkt. Selbstverständlich hat ein solcher Strahl immer Impuls, und wir gelangen zu dem Ausdruck (7), solange wir die durch den Rückstoß hervorgerufene Geschwindigkeitsänderung des Atoms während der Emission vernachlässigen.

3. Es scheint zunächst, als ob wir über die Polarisationszustände durch unsere Methode keinen Aufschluß gewinnen könnten. Wir können nämlich, z. B. durch Passieren einer doppelbrechenden Kristallplatte, die Polarisation einer Welle beliebig ändern, ohne ihre Energie zu verändern. Solch einen Vorgang können wir also z. B. der Reflexion am bewegten Spiegel beliebig hinzufügen und das Ganze als adiabatische Beeinflussung auffassen. Hier und für das Folgende ist es nun wesentlich, daß wir nun eine Art adiabatischer Energieänderung der Wellen im freien Äther uns vorstellen können: nämlich die durch den bewegten Spiegel. Während wir auf das Atom in mannigfachster Art adiabatisch einwirken können, so können wir auch kein Gedankenexperiment weiter angeben, als eben die Reflexion am bewegten Spiegel, um die Strahlungsenergie im Äther adiabatisch zu verändern. Die Reflexion an einem vollkommenen Spiegel läßt aber die Polarisationszustände unverändert. Wir wollen also ein für allemal festsetzen, daß wir an der adiabatischen Beeinflussung der Welle durch den bewegten Spiegel keine weitere Veränderung der Polarisationszustände vornehmen wollen. Dann verändert sich also adiabatisch niemals der Polarisationszustand einer Welle.

Wir wollen jetzt entsprechend das angeregte Atom vor der Ausstrahlung beeinflussen, so daß Anfangs- und Endbahn deformiert werden. Bei einer solchen Deformation bleiben aber die Quantendifferenzen zwischen den beiden Bahnen konstant. Nun ist sowohl nach dem Auswahlprinzip von Rubinowitsch als dem Korrespondenzprinzip von Bohr der Polarisationszustand des emittierten Lichtes bestimmt durch den Sprung einer gewissen Quantenzahl. Der Polarisationszustand bleibt also auch in diesem Falle invariant.

4. Weitergehende Folgerungen aus unseren Hypothesen können wir erhalten, wenn wir einen adiabatischen Übergang von einer Quantenbahn zu einer anderen im Atom als möglich ansehen, da wir dann verschiedene Spektrallinien miteinander vergleichen können. Gewiß ist diese Annahme nicht unbedenklich, wenn sie auch durch die allgemeinen Prinzipien der Mechanik [1]) nahegelegt wird, und wenn sich auch nach Bohr im einzelnen angeben läßt, wie man sich einen

[1]) K. Försterling, Ann. d. Phys. **60**, 673, 1919.

solchen Übergang realisiert denken kann[1]). Indessen macht Bohr diese Annahme und sieht in ihr einen wesentlichen Grundbestandteil[2]) der Quantentheorie, da sich nur so die Energie zweier Quantenbahnen in Beziehung setzen läßt, wenn man sie nach der klassischen Mechanik berechnet. Wir wollen daher die Folgerungen aus dieser Annahme besprechen und uns zunächst auf das feldlose Atom beschränken.

Zunächst folgt ohne weiteres, daß die Zahl der Wellenlängen bei einem Emissionsakt für alle Spektrallinien die gleiche ist. Mit den bekannten Versuchen über die Abklingungszeit von W. Wien ist diese Folgerung nur dann vereinbar, wenn eine Verweilzeit der Atome im angeregten Zustande vorhanden ist. Nach unserer Hypothese sollte man erwarten, daß die Kohärenzlänge proportional der Wellenlänge wächst. Wäre dieselbe für sichtbares Licht $\lambda = 7000$ Å rund 2000 mm, so wäre sie für K_α von Molybdän ($\lambda = 0{,}7$ Å) nur 0,2 mm.

Die Wirkung der γ-Strahlen wäre also viel stoßartiger als die des sichtbaren Lichtes.

Da bei der Reflexion am bewegten Spiegel E/ν vor und nach der Reflexion denselben Wert und andererseits stets die Bohrsche Frequenzbedingung

$$\frac{E}{\nu} = h$$

die Ausstrahlung regelt, so muß unsere Methode der adiabatischen Energiezufuhr mittels des bewegten Spiegels immer zu der richtigen Frequenz führen.

Dies wäre nicht der Fall, wenn die Ausstrahlung durch die Quantenbedingung in ihrer allgemeinen Form

$$E = mh\nu \quad \text{oder gar} \quad E = \sum_i m_i \nu_i h$$

geregelt würde.

Weshalb bei dem Übergange von Energie aus dem Atom in den Äther nicht die allgemeine Quantenbedingung, sondern die spezielle Bohrsche Frequenzbedingung gilt, ist nicht ohne weiteres einzusehen, so daß die Bohrsche Frequenzbedingung immer als neues Axiom eingeführt wird.

Wir wollen nun zum Schluß die Fragestellung umkehren, d. h. die im vorausgehenden entwickelten Annahmen über die adiabatischen Einwirkungen als richtig ansehen, und nunmehr versuchen, von hier aus

---

[1]) N. Bohr (1918), Quantentheorie der Linienspektren. (Deutsch von P. Hertz.) S. 33. Braunschweig 1923.

[2]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 133, 1923.

von der allgemeinen Quantenbeziehung zu der Bohrschen Frequenzbedingung zu gelangen, und dieselbe mit den Grundprinzipien der Quantentheorie, der Adiabatenhypothese und dem Korrespondenzprinzip zu verknüpfen. Allerdings ist es andererseits kaum möglich, das Korrespondenzprinzip in seiner gewöhnlichen Fassung ohne die Frequenzbedingung zu formulieren. Wir können uns indessen hier bereits mit der folgenden Form dieses Prinzips zufrieden geben.

1. Es werden nicht mehr Frequenzen ausgestrahlt, als in der Fourierentwicklung der Anfangs- oder Endbahn des Elektrons vorkommen.

2. Die Polarisation dieser Wellen sowie der Zusammenhang zwischen Energie und Drehimpuls entspricht dem der klassischen Theorie.

3. Es gilt der Satz von der Erhaltung des Drehimpulses.

Wir wenden diese Sätze auf den Übergang des Elektrons zwischen zwei Kreisbahnen an, deren Quantenzahl sich um Eins unterscheidet. Aus 1. folgt dann, daß nur eine Frequenz ausgestrahlt wird, aus 2., daß diese Welle in der Strahlrichtung senkrecht zur Bahnebene zirkular polarisiert ist, aus 3. ergibt sich dann für die Frequenz die Beziehung: $E = h\nu$, da E/ν der Drehimpuls der Welle, h der emittierte Drehimpuls ist.

Auf diese Welle wirken wir jetzt adiabatisch ein und erhalten so die Wellen, welche zwischen zwei beliebigen Quantenbahnen ausgestrahlt werden, auf die wir das Elektron auf adiabatischem Wege bringen können. Immer ist dann die Frequenz gegeben durch

$$E = h\nu.$$

Es scheint also die hier formulierte Erweiterung der Adiabatenhypothese von Ehrenfest mit der speziellen Form der Bohrschen Frequenzbedingung aufs Engste zusammenzuhängen.

Jena, 12. Mai 1924.

Zur Quantentheorie der radioaktiven Zerfallsvorgänge.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Eingegangen am 16. Mai 1924.)

Es wird gezeigt, daß der vom Verfasser 1922 vorgeschlagene Quantenmechanismus der radioaktiven Zerfallsvorgänge eine restlose Deutung aller bisher an β-Strahlerspektren einwandfrei gefundenen Erscheinungen im Rahmen der Bohrschen Quantentheorie ermöglicht. Eine von Rosseland daran geübte Kritik wird als unberechtigt nachgewiesen und gezeigt, daß Rosseland nur hinsichtlich des kontinuierlichen β-Spektrums einer ganz speziellen Klasse von β-Zerfällen eine Ergänzung zu den früheren Betrachtungen des Verfassers geliefert hat. Die nahe Analogie zwischen den Röntgen- und γ-Strahlspektren ermöglicht eine Deutung gewisser von Ellis und Skinner gefundener Verwandtschaftsbeziehungen zwischen der Aufeinanderfolge der Kernniveaus von RaB und jener von RaC.

§ 1. Die experimentelle Erforschung der β-Strahlspektren einiger radioaktiver Elemente, sowie der von ihrer γ-Strahlung an beliebigem Sekundärstrahlermaterial ausgelösten Elektronenspektren hat bisher zu den folgenden, wie es scheint von keiner Seite mehr bestrittenen Ergebnissen geführt [1]):

1. Die meisten der untersuchten Elemente senden nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis einen (z. B. RaD) oder mehrere (z. B. RaB, RaC) monochromatische Gammastrahlen aus („γ-Linienspektrum“).

2. Die Energie der einzelnen β-Strahllinien, vermehrt um die zugehörige K-, L-, M- oder N-Ablösungsarbeit des betreffenden radioaktiven Elements (eventuell seines Folgeprodukts) stimmt mit der Energie $h\nu$ der einzelnen γ-Strahlen von der Frequenz ν überein [2]) („β-Linienspektrum“).

3. Nur an einem verschwindend kleinen Bruchteil von Atomen werden die β-Linien „lichtelektrisch“, d. h. durch die Absorption der γ-Linienstrahlung benachbarter Atome ausgelöst.

4. Im allgemeinen existiert auch ein „kontinuierliches“ β-Strahlspektrum, das energetisch in einer gewissen Beziehung zum β-Linien-

---

[1]) C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 261, 1921 („I“); ebenda **101**, 1, 1922 („II“); Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 121, 1922 („III“); ZS. f. Phys. **10**, 303, 1922 („IV“). L. Meitner, ZS. f. Phys. **9**, 131, 1922 („I“); ebenda **9**, 145, 1922 („II“); **11**, 35, 1922 („III“); **17**, 54, 1923 („IV“). C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 165, 1924 („I“); ebenda **105**, 185, 1924 („II“).

[2]) Im Falle des RaB (Ellis II; Ellis und Skinner) scheinen auch „β^*-Strahlen vorzukommen, für welche die Rolle einer γ-Linie von Röntgen-K-Linien übernommen wird.

spektrum zu stehen scheint. — Die Existenz eines in ähnlicher Weise dem γ-Linienspektrum koordinierten kontinuierlichen γ-Spektrums wird einstweilen bloß vermutet. — Endlich ist von Ellis (II) bereits seinerzeit behauptet und belegt, von Ellis und Skinner (II) nunmehr innerhalb einer wohl jeden ferneren Zweifel ausschließenden Meßgenauigkeit festgestellt worden,

5. daß zwischen den Frequenzen einzelner γ-Linien von RaB und ebenso von RaC exakte Additionsbeziehungen vorhanden sind (Kombinationsprinzip).

Hinsichtlich der Deutung dieser Befunde sind die Meinungen indessen geteilt:

A. Ellis und neuerdings Ellis und Skinner vertreten den Standpunkt, daß das γ-Linienspektrum als primär, das β-Linienspektrum zur Gänze als sekundär anzusehen seien. Die Aussendung des γ-Linienspektrums soll weitgehend unabhängig vom β-Zerfall selbst sein, mit welchem allein das kontinuierliche β- und γ-Spektrum verknüpft gedacht werden. Während von Ellis[1]) zuerst behauptet worden war, daß die Zerfalls-β-Strahlen den Atomkern mit veränderlicher Geschwindigkeit verlassen müßten, wird von Ellis und Skinner neuerdings aus quantentheoretischen Gründen zugegeben, daß die Inhomogenität dieser Zerfalls-β-Strahlen auch erst nach dem Verlassen des Kerns durch Aussendung von kontinuierlicher γ-Strahlung zustandekommen könnte.

B. Nach Meitner soll bei den erwähnten β-Strahlern die Emission von zumindest einer von den γ-Linien mit dem β-Zerfall selbst verknüpft sein. Es wird angenommen, daß alle Zerfallselektronen den Kern mit gleicher Geschwindigkeit verlassen müssen; das nur vor solchen Zerfallselektronen gebildete kontinuierliche β-Strahlspektrum entstehe zugleich mit dem kontinuierlichen γ-Spektrum erst außerhalb des Kerns, sei also sekundären Ursprungs. Wird von einem Atom kein „Primär-β-Strahl“ emittiert, so „verwandelt sich der β-Strahl im Kern in einen γ-Strahl“, dessen Energie dann nach 2. berechnet und daher gleich der außerhalb des Atoms gemessen gedachten Energie des Kern-β-Strahls gesetzt wird. Allen übrigen β-Linien wird ebenso wie bei Ellis allen β-Linien ein sekundärer Ursprung zugeschrieben

C. Nach Meitner soll es daher außer den nach A. und B. vorhandenen β-Linien sekundären Ursprungs auch noch eigene Primär-β-Linien geben können, deren Existenz von Ellis (III, IV) auf Grund

[1]) Und bereits früher von J. Chadwick, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 383, 1914.

der von der γ-Strahlung erregten Elektronenspektren beliebiger Sekundärstrahler bestritten wird [1]).

D. Nach Meitner (IV) sollten Primär-β-Strahlen imstande sein, die charakteristische Röntgenstrahlung der zerfallenden Atome anzuregen. Dieser Umstand wäre von durchschlagender Beweiskraft für B. und C. bei β-Strahlern, welche nachweislich keine Spur von γ-Strahlung besitzen. Bei dem einzigen, daraufhin genauer untersuchten Fall des UX_1 glauben Ellis und Skinner (II) jedoch wahrscheinlich machen zu können, daß die vermeintlich festgestellte K-Strahlung des UX_1 in Wirklichkeit durch eine, ihrer Wellenlänge nach davon nur wenig verschiedene γ-Linie vorgetäuscht wird.

E. Ellis (II) folgert aus 5., daß die Atomkerne ebenso wie die Elektronenhülle der Atome stationäre Quantenzustände besitzen, welchen bestimmte Energieniveaus zukommen, deren Energieunterschiede unabhängig von den Besonderheiten der Annahmen A. und B. ermittelt werden können. — Volle Übereinstimmung herrscht zwischen den genannten Forschern nur bezüglich der im Anschluß an 3. aufgestellten Behauptung,

F. daß die in A. bzw. B. erwähnten β-Linien sekundären Ursprungs fast ausschließlich durch Absorption der im Kern des gleichen Atoms entstandenen γ-Linienstrahlung zustandekommen.

§ 2. Eine rein quantentheoretische Deutung der vorstehend angeführten Befunde ist vom Verfasser vor etwa zwei Jahren im Anschluß an einen Versuch einer allgemeinen einheitlichen Anwendung der Quantenpostulate [2]) angegeben worden [3]). Dieser Ausgangspunkt führt von vornherein dazu, das ganze Atom, Elektronenhülle und Atomkern, als einheitlich gequanteltes Gebilde anzusehen. Die Ergebnisse der Bohrschen Theorie des Atombaues, welche von der für ihre Zwecke bisher vollkommen ausreichenden Annahme eines kugelsymmetrischen oder punktförmigen, also strukturlosen Atomkerns ausgegangen ist, erscheinen von diesem Standpunkt aus als eine erste Näherung. Außer etwa in der noch wenig untersuchten K-Serie der schwersten Elemente und bei einigen wenigen optischen und Röntgen-

[1]) Aus der Annahme der Existenz von Primär-β-Strahlen wird von L. Meitner, ZS. f. Phys. **19**, 307, 1923, S. 311 auch auf das, auch experimentell erwiesene Vorhandensein einer scharfen Grenze des kontinuierlichen β-Spektrums nach der Seite der schnellen Strahlen hin geschlossen (vgl. B. in Verbindung mit C.). Doch bereitet diese Erscheinung der Ellisschen Deutung A. keinerlei Verlegenheit, so daß auch sie keine Entscheidung zugunsten von B. zu liefern vermag.

[2]) A. Smekal, Wien. Anz. 1922, S. 79, 129; Naturwissenschaften **11**, 411, 457, 1923.

[3]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **10**, 275, 1922. („Erste Arbeit.")

termen wird übrigens eine merkliche energetische Einwirkung des Kernaufbaues auf die Dynamik der Elektronenhülle auch bei höheren Näherungen kaum erwartet werden können, wie man aus größenordnungsmäßigen Gründen leicht einsieht. Energetisch wird man also in den meisten Fällen den Kern als praktisch unabhängig von der Elektronenhülle mit diskreten stationären Quantenzuständen ausgestattet ansehen können, was mit E. übereinstimmt.

Von wesentlich anderer Bedeutung und Tragweite vermag jedoch ein grundsätzlicher, quantentheoretischer Zusammenhang zwischen der Dynamik der Kernbestandteile und jener der Elektronenhülle zu erscheinen, wenn man hierbei die mit dem Gedankenkreis des Bohrschen Korrespondenzprinzips verknüpften Fragestellungen betrachtet. Dieser Gesichtspunkt ermöglicht es nämlich, auf das Zustandekommen von Quantenübergängen zu schließen, an welchen Kern und Elektronenhülle wesentlich gleichberechtigt und „gleichzeitig" Anteil haben. Mit Hilfe derartiger strahlungsloser Quantenübergänge ist in der ersten Arbeit (§§ 2, 3) z. B. das Auftreten sämtlicher nach A. und B. als sekundär bezeichneter β-Strahllinien gedeutet worden. Diese Auffassung widerspricht der unter F. angeführten Behauptung, ohne sich indessen von ihr hinsichtlich ihrer energetischen Konsequenzen zu unterscheiden [1]). Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich aber bezüglich der Intensitätsverhältnisse der sekundären β-Linien. Hier weist der unter der Annahme von F. aus 3. gefolgerte, gegenüber dem gewöhnlichen um mehr als eine Größenordnung erhöhte „Absorptionskoeffizient" der γ-Strahlung im eigenen Atom (Ellis und Skinner II, S. 187) direkt auf die Wirksamkeit einer korrespondenzmäßigen Bindung von Kern und Elektronenhülle hin [2]).

[1]) Sie wird von Ellis und Skinner (II, S. 186) geschildert und auch im obigen Sinne als gleichberechtigt anerkannt, ohne daß jedoch die Arbeit des Verfassers zitiert werden würde.

[2]) Diese Feststellung widerspricht auch in keiner Weise dem von Ellis und Skinner (II, S. 188 bis 189) behaupteten Parallelismus] zwischen der allgemeinen Röntgenabsorption und jener der nach F. im eigenen Atom entstandenen γ-Strahlung. Wie Robinson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 455, 1923, gefunden hat, tritt für Röntgenstrahlung zunehmender Frequenz ein charakteristischer Wechsel in der Intensität der Absorption in den drei L-Kanten auf, den Ellis und Skinner für die nach F. im eigenen Atom absorbierte γ-Strahlung wiederzufinden meinen. Übrigens steht und fällt dieses Ergebnis mit der von Ellis und Skinner (I) vorgenommenen Deutung der γ-Linien E_4 und E_6 des RaB, welche von ihnen selbst an anderer Stelle und in anderem Zusammenhange (II, S. 192—193) mit vollem Recht als bedenklich angesehen wird. Sollte sich in Zukunft herausstellen, daß die beiden genannten γ-Linien gleich der mit C_1 bezeichneten unmittelbar mit dem β-Zerfall verknüpft sind, so wäre der erwähnte Parallelismus durchbrochen und damit sogar ein weiteres Argument zugunsten der im Text vertretenen Auffassung geliefert.

Was die Frage anbetrifft, ob es aus quantentheoretischen Gründen überhaupt einen Sinn haben kann, mit F. von einer Absorption der γ-Strahlung im eigenen Atom zu sprechen, so muß vor allem auf den Umstand verwiesen werden, daß der gegenwärtige Stand der Theorie eine räumliche Lokalisierung eines elementaren Strahlungsvorganges in Strenge überhaupt nicht zuläßt. Wenn man bei der Entstehung der Röntgenspektrallinien von gewissen bestimmten Elektronenübergängen spricht, so steuern doch gleichwohl grundsätzlich stets alle Teile des Atoms zu der einheitlich ausgestrahlten Energie bei, und ganz ähnliches gilt für den Absorptionsvorgang; daraus ergibt sich, daß man für alle derartigen Vorgänge nicht berechtigt wäre, von einer Lokalisierung des Strahlungsaktes innerhalb eines gewissen Teiles des von dem Atom eingenommenen Volumens zu sprechen, sondern höchstens von einer Lokalisation innerhalb dieses Volumenbereiches selbst. Auf die Absorption von γ-Strahlung, im gleichen Atom angewendet, folgt dann, daß die Lokalisation des Absorptionsaktes grundsätzlich zumindest das ganze Atom umfassen müßte, und daher auch den Kern, die Quelle der absorbiert gedachten Strahlung. Will man bei einer klaren Definition eines Strahlungsvorganges daran festhalten, daß Emission und Absorption des Strahles voneinander getrennter Lokalisierungen fähig sein sollen, so befindet sich die Behauptung F. ersichtlich damit im Widerspruch.

§ 3. Im Gegensatz zu der älteren Annahme A. von Ellis und in Übereinstimmung mit der Meitnerschen Deutung B. folgt aus der Existenz diskreter stationärer Quantenzustände von Kern und Elektronenhülle, daß die beim β-Zerfall etwa vorkommenden Primär-β-Strahlen den Kern mit einer ganz bestimmten Geschwindigkeit (bzw. Energie) verlassen müssen. Diese Grundlage der ersten Arbeit ist von Rosseland später in dankenswerter Weise auch in die Terminologie der „Stöße zweiter Art" übersetzt worden [1]).

a) Mit Rücksicht auf A., C. und D. hätte man demnach die Möglichkeit, daß mit dem „eigentlichen" β-Zerfall unmittelbar nur

[1]) S. Rosseland, ZS. f. Phys. **14**, 173, 1923, § 1; bezüglich der im vorigen Paragraphen besprochenen sekundären β-Strahlen wird hier jedoch wieder auf die Auffassung F. zurückgegriffen. — Bei dieser Gelegenheit möge übrigens darauf hingewiesen werden, daß die oben erwähnte Terminologie, so sehr sie sich auch eingebürgert hat, infolge einer gewissen Verschleierung des grundlegenden Sachverhaltes Bedenken erregen kann. Es sieht nämlich vielfach so aus, als würde mit ihrer Anwendung eine erhöhte Rechtfertigung für den betrachteten Quantenvorgang in Anspruch genommen werden dürfen, was durchaus nicht zutrifft. Abgesehen davon, daß jede auf sie gegründete Überlegung einer sonst überflüssigen Berufung auf das statistische Verhalten sehr zahlreicher Atomsysteme (Wärmegleichgewicht — im obigen Falle gar nicht realisierbar!)

die Aussendung derartiger Primär-β-Strahlen verknüpft wäre; wenn dies bei einigen radioaktiven Elementen tatsächlich zutrifft, was gegenwärtig aber noch nicht als sichergestellt gelten kann, so folgt aus den Betrachtungen von §§ 2, 3 der ersten Arbeit, daß sämtliche an dem Element noch etwa beobachteten γ- und Sekundär-β-Strahlen vor dem eigentlichen β-Zerfall ausgesandt werden müssen, und daß zu der nach 2. erfolgenden Berechnung aller dieser γ-Frequenzen die Ablösungsarbeiten des unzerfallenen Elementes zu benutzen sind.

Wie die genauere Diskussion des β-Spektrums von RaB durch Ellis und Skinner (I, II) gezeigt hat [1]), scheint a) hier indessen mit erheblicher Sicherheit nicht verwirklicht zu sein: zur Berechnung der γ-Frequenz C_1 von RaB (82) müssen die Bi (83)-Ablösungsarbeiten herangezogen werden und bei den γ-Frequenzen E_3, E_4, E_6 und E_9 ist dies ebenfalls möglich, jedoch noch unentschieden [2]). Zur Erklärung eines derartigen Sachverhaltes kommt in Betracht:

b) daß die betreffenden monochromatischen γ-Frequenzen am einzelnen Atom gleichzeitig mit der Aussendung von Primär-β-Strahlen bestimmter Geschwindigkeiten emittiert werden — dieser Auffassung scheinen neuerdings Ellis und Skinner (II) zuzuneigen — oder

---

bedarf, stellen ihre Aussagen im Grunde genommen doch nichts anderes als formale Folgerungen aus dem Energiesatz dar, welche einer befriedigenden korrespondenzmäßigen Begründung mancherlei noch unüberwundene Schwierigkeit entgegensetzen. Was die Benutzung des Wärmegleichgewichts zur Verknüpfung von Stößen erster und zweiter Art anbetrifft, so beruht diese übrigens auch auf dem unbewiesenen und offensichtlich nur für „echte" Gleichgewichte zutreffenden Postulat, daß zu jedem Quantenvorgang auch der inverse vorkommen können müsse. Hinsichtlich des Einsteinschen Wärmegleichgewichts zwischen Strahlung und Quantenatomen ist dies bereits vor Jahren von M. Radaković und E. Schrödinger bemerkt worden; für „Stöße erster und zweiter Art" hat dies, in Unkenntnis davon, R. H. Fowler, Phil. Mag. 47, 257, 263—264, 1924, erst jüngst wieder erkannt und eingehender ausgeführt.

[1]) Die in § 4 der ersten Arbeit vorgenommene Diskussion dieses Spektrums beruhte auf Ellis (II) und ist durch diese neuen, vollständigeren und wesentlich genaueren Messungen nunmehr hinfällig geworden; sie kann daher höchstens noch als Beispiel für eine derartige Diskussion angesehen werden.

[2]) Vgl. Ellis und Skinner I, S. 173, 177, wo die zuletzt angeführten γ-Frequenzen allerdings dann doch nur mit den Pb-Ablösungsarbeiten berechnet werden. Dieser Umstand macht das von Ellis und Skinner II, S. 190 vorgeschlagene Energie-Niveauschema unhaltbar, worauf die Verff. S. 191/192 selbst, wenn auch in weniger nachdrücklicher Weise aufmerksam machen. (Siehe ferner oben S. 268, Anm. 2). Eine von Ellis und Skinner (I) aus anderen Gründen (S. 176) vorgenommene Kontrolle ihrer Deutungen mittels des von der γ-Strahlung des RaB an Pb und Pt ausgelösten Sekundärelektronenspektrums spricht bei E_3, E_6 und E_9 sogar zugunsten der Bi (83)-Ablösungsarbeiten, doch liegen die numerischen Unterschiede auch hier gegenwärtig noch innerhalb der Fehlergrenzen.

c) daß beim eigentlichen β-Zerfall des einzelnen Atoms entweder ein Primär-β-Strahl oder ein (nahezu) energiegleicher Zerfall-γ-Strahl ausgesandt wird — was genau der Meitnerschen Grundauffassung B. entspricht —, endlich

d) daß beim eigentlichen β-Zerfall wenigstens einzelner radioaktiver Elemente überhaupt nur monochromatische γ-Strahlen und etwa damit verknüpfte Sekundär-β-Strahlen auftreten[1]).

Eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten ergibt sich auf Grund der Bohrschen Postulate der Quantentheorie. Nach dem Korrespondenzprinzip und der Frequenzbedingung können isolierte, scharfe Spektrallinien nur bei Quantenübergängen zwischen diskreten stationären Quantenzuständen ausgesendet werden, welche ein und demselben „abgeschlossenen" Atomsystem zugehören; dies und die Bedingung, daß die gesamte freiwerdende Energie monochromatisch zur Ausstrahlung gelangen muß, schließt den Fall b) von vornherein als widerspruchsvoll aus.

Es verbleiben somit noch c) und d), für welche Möglichkeiten Quantenvorgänge gefunden werden müssen, nach denen die Aussendung eines Zerfall-γ-Strahls notwendig mit der Entfernung eines Kernelektrons aus dem Atominnern verbunden ist. Da die Meitnersche Formulierung B. für c) dieser Notwendigkeit explizite keine Rechnung trägt, ist in der ersten Arbeit (§ 3) darüber hinausgehend postuliert worden, daß ein Zerfall-γ-Strahl bei einem direkten Quantenübergang des zerfallenden Atoms in den Normalzustand seines Folgeproduktatoms zur Emission gelangt[2]). Dadurch, daß die zerfallenden Atome und ebenso die Folgeproduktatome in verschiedenen Kernquantenzuständen (im Sinne von § 2, oben) an derartigen Übergängen beteiligt sein können, resultiert die Möglichkeit des Auftretens mehrerer verschiedener Zerfall-γ-Linien (sowie zugehöriger Sekundär-β-Strahlen), deren relative Intensitäten durch die korrespondenzmäßig verschieden großen Wahrscheinlichkeiten dieser Übergänge bestimmt sein werden. Jeder dieser angeommenen Übergänge vollzieht sich zwischen zwei diskreten stationären Quantenzuständen eines aus einer unveränderlichen Anzahl von Protonen und Elektronen bestehenden, stabilen atomaren Gebildes und steht damit

---

[1]) Wie bereits in der ersten Arbeit betont worden ist, kann es aber fraglich erscheinen, ob in gewissen Fällen aus Intensitätsgründen überhaupt zwischen c) und d) experimentell wird unterschieden werden können. Vgl. dazu S. 275, Anm. 2.

[2]) Über die prinzipielle Bedeutung derartiger Übergänge vgl. man § 6 der ersten Arbeit.

in naher Analogie zur Aussendung der jeweils kurzwelligsten Spektrallinie einer Röntgenserie. Während sich nämlich das beim Zerfall aus dem Atomzentrum entfernende Kernelektron nach Aussendung der Zerfall-γ-Linie als lockerst gebundenes Valenzelektron an der Oberfläche des Folgeproduktatoms vorfindet, geht bei der Emission z. B. der K_γ-Linie des Sc gerade umgekehrt eines der lockerst gebundenen Oberflächenelektronen in die bis dahin ionisierte K-Schale über. In beiden Fällen kann eine nähere korrespondenzmäßige Rechtfertigung solcher Quantenübergänge mangels eingehenderer Kenntnis der dynamischen Vorgänge in den beteiligten Quantenzuständen nicht erbracht werden; man schließt daher mehr formal aus dem Energiesatz und den Bohrschen Aufbauprinzipien für Atome mit mehreren Elektronen auf die Möglichkeit ihres Eintretens [1]).

Mit diesen Betrachtungen scheint uns die Einführung obiger Quantenübergänge für die Deutung der Zerfall-γ-Linien, der ersten Arbeit gegenüber soweit näher ausgeführt und begründet, daß ihre Brauchbarkeit und Zulässigkeit zumindest bei dem am RaB realisierten Zerfallsmodus d) keiner weiteren Rechtfertigung bedarf. Die ohne nähere Beweisgründe und ohne Unterscheidung zwischen c) und d) von Rosseland [2]) allgemein aufgestellte Behauptung, daß jene Deutung der von ihm vertretenen Form der Quantentheorie widerspreche, glauben wir daher als unbegründet und unberechtigt zurückweisen zu dürfen, falls unter jener Form der Quantentheorie, wie kaum zu bezweifeln, die Bohrsche Theorie gemeint gewesen ist. Rosseland gibt bloß an, daß die Zerfallselektronen nach seiner Auffassung während des Zerfallsvorganges selbst allein zur Aussendung eines kontinuierlichen γ-Spektrums Veranlassung geben könnten. Bekanntlich bringt nun die Bohrsche Theorie die kontinuierlichen Spektren mit Quantenübergängen in Verbindung, bei welchen das strahlende Atomsystem im Anfangs- oder Endzustande, oder in beiden „unabgeschlossen“ ist; da das zerfallende Atom bei Aussendung eines strahlungslosen Meitnerschen Primär-β-Strahls tatsächlich ebenfalls ein „unabgeschlossenes“ System bildet, so möge die nach c) behauptete Zu-

[1]) Man beachte hierzu, daß die gewöhnlichen Anwendungen des Bohrschen Korrespondenzprinzips bei den optischen Serienspektren sich auf Quantenbahnen eines bestimmten Elektrons beziehen, wo sie unmittelbar einer elektrodynamischen Rechtfertigung fähig sind; bei den Röntgenspektren hingegen hat man es mit einem dynamisch einstweilen noch nicht näher bekanntem Geflecht von Quantenbahnen zu tun, welche von den verschiedensten Atomelektronen eingenommen werden können, und für welche das Korrespondenzprinzip als „Auswahlprinzip“ vorläufig noch bloß formale Bedeutung besitzt.

[2]) S. Rosseland, l. c., § 3, S. 181.

lässigkeit der Verknüpfung von Primär-β-Strahlen und Zerfall-γ-Linienstrahlung nun auch noch besonders nachgewiesen werden.

Geht man von der Frage nach Quantenübergängen aus, welche ein „abgeschlossenes" Atomsystem aus einem seiner diskreten Quantenzustände in ein „unabgeschlossenes" System überführen oder umgekehrt, so ist man, wie auch Bohr andeutet [1]), im allgemeinen überhaupt nicht in der Lage, eindeutig bestimmte Aussagen über die zu gewärtigenden Ereignisse zu formulieren. Es zeigt sich jedoch, daß man auf Grund des Korrespondenzprinzips formal berechtigt ist, die mit derartigen spontanen Quantenübergängen verbundenen Strahlungsvorgänge als durch den dynamischen Charakter der Bewegung des „unabgeschlossenen" Systems bestimmt anzusehen, sofern die Größe der bei den Prozessen freiwerdenden Energiebeträge es ausschließt, daß ein möglicher Quantenübergang des „abgeschlossenen" Atomsystems zwischen zweien seiner diskreten stationären Zustände mit dem gleichen Energieumsatz vor sich geht. Man kommt so bekanntlich, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, zu einer Deutung der kontinuierlichen optischen und Röntgenspektren. Trifft die erwähnte Bedingung jedoch nicht zu, so folgt aus dem Korrespondenzprinzip notwendig als einziger mit Strahlung verbundener Vorgang die Emission einer scharfen Spektrallinie; soll ein Übergang in das „unabgeschlossene" System dennoch stattfinden, was energetisch unter Umständen möglich ist, so muß er strahlungslos vor sich gehen. Beispiele hierfür hat u. a. Rosseland selbst namhaft gemacht [2]). Betrachten wir nun den vorgeschlagenen Mechanismus der Zerfall-γ-Linien, so handelt es sich hier geradezu nach Voraussetzung um den gleichen Fall: entweder das Kernelektron geht unter Aussendung der Zerfall-γ-Linie an die Atomoberfläche, wobei ein Übergang zwischen zwei diskreten Quantenzuständen ausgeführt wird, oder es verläßt das Atom exakt strahlungslos als Primär-β-Strahl. Man entnimmt daraus, daß es primär kein kontinuierliches γ- (und β-) Strahlspektrum geben kann, wenn und nur wenn überhaupt scharfe Zerfall-γ-Linien vorhanden sind, im Gegensatz zu der unbegründeten Behauptung Rosselands. Diese Feststellungen beinhalten nichts anderes als die Grundzüge des Meitnerschen Zerfalls-

[1]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923; S. 153. Bohr betont namentlich, daß die Quantenpostulate bei derartigen Übergängen unter Umständen ihre strenge Gültigkeit verlieren könnten. Wir sehen im folgenden von einer derartigen Möglichkeit ab, was übrigens auch dem Standpunkt der in Anm. 2 und 3 auf S. 267 zitierten Arbeiten entspricht; es ist klar, daß ohne diese Voraussetzung überhaupt keine Grundlagen für die im Text behandelte Frage bestehen.

[2]) S. Rosseland, l. c., § 1.

mechanismus B. und dessen quantentheoretische Vertiefung in der ersten Arbeit des Verfassers, womit dessen volle Übereinstimmung mit den Folgerungen der Bohrschen Quantentheorie dargetan erscheint.

Denkt man sich die zu den betrachteten Quantenübergängen inversen Vorgänge ausgeführt, welche zu einem schrittweisen Aufbau radioaktiver Elemente führen würden [1]), so gelangt man zu der bemerkenswerten Folgerung, daß nur Elektronen von ganz bestimmter Geschwindigkeit strahlungslos Energie auf die Folgeproduktatome des aufzubauenden Elements zu übertragen vermögen würden. Es wird dies durch den Umstand bewirkt, daß die Elektronen bei erfolgreichen Stößen zugleich im Kern der getroffenen Atome festgehalten werden müssen, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Elektronenstoßversuchen an neutralen Atomen, bei welchen die Elektronen frei bleiben, dafür aber mit Geschwindigkeiten, welche eine gewisse Anregungsgrenze willkürlich überschreiten können, zu strahlungsloser Energieabgabe befähigt sind. Derartige Aufbauvorgänge würden hingegen in naher Beziehung zu den von Bohr betrachteten Zusammenstößen von Elektronen mit positiven Atomionen stehen, bei welchen es ebenfalls zur Bindung des Elektrons und damit verbundener Strahlungsemission kommen kann [2]).

Schließlich möge noch darauf hingewiesen werden, daß die Energie der Zerfall-γ-Linien jene der nach c) in Betracht kommenden Primär-β-Strahlen um einen Betrag von der Größenordnung der Ablösungsenergie eines Valenzelektrons der Folgeproduktatome übersteigen muß [3]), wenn der zugrunde gelegte Emissionsmechanismus zutrifft. Diese Energiedifferenz entspricht in gewissem Sinne jener der kurzwelligsten Linie einer Röntgenserie und der zugehörigen Absorptionskantenfrequenz. Der von Kossel vorhergesehene Einfluß der chemischen Bindungsverhältnisse auf die Röntgenabsorptionskanten hat seither bekanntlich durch mehrere Untersuchungen aus dem Siegbahnschen Institut (Bergengren, Lindh, Stelling, Tandberg) sichergestellt werden können; kürzlich haben Siegbahn, Lind und Lundquist diesen Einfluß auch an der K_β-Emissionslinie von Schwefel gefunden [4]). Ein ähnlicher Effekt wäre demnach auch für die Zerfall-

[1]) Da die Ausführung derartiger Versuche von befreundeter Seite bereits seit längerer Zeit erwogen wird, möge hier darauf hingewiesen werden dürfen, daß solcher Art künstlich aufgebaute Atome aus allgemeinen Gründen leider wesentlich kurzlebiger sein könnten als jene, welche, von höheren Zerfallsstufen herkommend, sich durch natürlichen radioaktiven Abbau umwandeln.

[2]) N. Bohr, l. c., S. 153.

[3]) Erste Arbeit, Gl. (2).

[4]) Vgl. M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Berlin, J. Springer, 1924; A. E. Lindh u. O. Lundquist, Ark. f. Mat., Astr. o. Fysik 18, Nr. 14, 1924.

γ-Linien vorauszusehen und könnte möglicherweise einmal einer experimentellen Prüfung zugänglich gemacht werden [1]).

§ 4. Sieht man, wie es nach den neuen Untersuchungen von Ellis und Skinner unumgänglich zu sein scheint, die Existenz von Zerfall-γ-Linien als gesichert an, so läßt sich auf Grund der angegebenen quantentheoretischen Deutung und des Korrespondenzprinzips leicht überblicken, wieso die ihnen entsprechenden „Sekundär"-β-Strahlen nach § 3 der ersten Arbeit, gleich den etwa vorhandenen Primär-β-Strahlen, als strahlungslose Quantenübergänge in Erscheinung treten müssen. Aus dem Korrespondenzprinzip folgt ja, wie oben bereits angedeutet, daß die beim Zerfall freiwerdende Energie entweder nur als monochromatischer Zerfall-γ-Strahl ausgesendet werden kann oder durch strahlungsfreie Emission eines β-Teilchens von entsprechender Geschwindigkeit. Während das Kernelektron als Primär-β-Strahl, abgesehen von der oben erwähnten Ionisierungsarbeit, die gesamte freiwerdende Energie mitbekommt, entfallen auf die verschiedenen ihm zugeordneten „sekundären" β-Strahlen Energiebeträge, welche gegenüber der Energie der Zerfall-γ-Strahlen um die K-, L-, M-, ...-Ablösungsarbeiten der Folgeproduktatome vermindert sind [2]). Offenbar wird man je nach der individuellen Größe der Wahrscheinlichkeiten dieser verschiedenen möglichen Arten des β-Zerfalls damit rechnen müssen, daß bei manchen radioaktiven Elementen auch nur einzelne von ihnen verwirklicht bzw. mit feststellbarer Intensität vorhanden sein könnten. In diesem Sinne würde die von Ellis, sowie Ellis und Skinner behauptete Abwesenheit von Primär-β-Strahlen bei den von ihnen untersuchten Elementen (vgl. C.) eine zwanglose Deutung erfahren, ebenso die Abwesenheit von Zerfall-γ-Strahlung überhaupt (D.), endlich eine etwa noch aufzufindende Anregung des Röntgenspektrums durch den β-Zerfall bei Elementen, welche weder

---

[1]) Die Hauptschwierigkeiten liegen in den Intensitätsverhältnissen und in der Kurzwelligkeit der gegenwärtig in Betracht kommenden Zerfall-γ-Linien (C_1 bei RaB hat $\lambda = 0{,}230 \cdot 10^{-8}$ cm!).

[2]) Man wird bemerken, daß die Meitnerschen „Primär"-β-Strahlen sich nach obiger Deutung von den ihnen zugeordneten „Sekundär"-β-Strahlen im Grunde genommen nur darin unterscheiden, daß bei ersteren ein Elektron der Oberflächenschale, bei letzteren ein solches der K-, L-, M-, ...-Schale das Folgeproduktatom als β-Strahl verläßt! — Dieser Umstand läßt es vielleicht als besonders deutlich erscheinen, warum diese „Primär-β-Strahlen" im allgemeinen von vornherein nur mit minimaler Intensität erwartet werden können. Nach den Angaben von Ellis und Skinner beträgt die Gesamtzahl aller β-Teilchen von RaB nur etwa ein Zehntel von der Gesamtzahl aller zerfallenden Atome, so daß auch die Aussendung eines beliebigen β-Strahls hier ein verhältnismäßig seltenes Phänomen darstellt.

Primär-β-Strahlen noch Zerfall-γ-Strahlen aufweisen. Ebenso wären β-Strahler denkbar, welche überhaupt nur Primär-β-Strahlen oder nur Zerfall-γ-Linien, oder beides zusammen besitzen würden [1]). Alle diese Möglichkeiten werden, jedoch nicht notwendig, von dem Auftreten von Kern-γ-Strahlen und den dazugehörigen sekundären β-Strahlen begleitet sein können, welche dem eigentlichen β-Zerfall fernstehen.

§ 5. Die in den vorangegangenen Paragraphen nochmals, und der ersten Arbeit gegenüber, in einigen Punkten ergänzend besprochenen Erscheinungen ergeben, wie man leicht sieht, eine restlose quantentheoretische Deutung aller bisher an β-Strahlerspektren erhaltenen und oben in § 1 zusammengefaßten Ergebnisse, abgesehen von dem kontinuierlichen β-Spektrum (4.). Während nach der dargelegten quantentheoretischen Auffassung alle bisher besprochenen Erscheinungen in gewissem Sinne als „primär" zu bezeichnen wären, gilt dies für das kontinuierliche β-Spektrum nur unter ganz bestimmten Bedingungen. Diesbezüglich ist eine scharfe Unterscheidung zwischen den oben besprochenen Möglichkeiten für den eigentlichen β-Zerfall: a) einerseits, c) und d) andererseits, unerläßlich. Für c) ist bereits oben die Unmöglichkeit der primären Emission eines kontinuierlichen γ-Spektrums festgestellt worden, welches ja notwendig als Begleiterscheinung und Ergänzung eines primären kontinierlichen β-Spektrums vorhanden sein müßte; für d) käme ein solches überhaupt nicht in Betracht. Anders hingegen bei a), wo mit der vorausgesetzten Abwesenheit von Quantenübergängen, welche zur Emission von Zerfall-γ-Linien führen würden, der oben in § 3 gegen eine kontinuierliche Emission angeführte Grund wegfällt. Hier werden neben den strahlungslos ausgesandten Primär-β-Strahlen auch solche von beliebigen, geringeren Geschwindigkeiten ausgesendet werden können, bei gleichzeitiger Emission der auf die Energie der schnellsten Strahlen übrigbleibenden Energieunterschiede in Form eines kontinuierlichen γ-Spektrums. Dieser Fall, der von Rosseland eingehender und zutreffend behandelt worden ist [2]), entspricht jenem der kontinuierlichen optischen und Röntgenspektren in Emission und Absorption und

[1]) Der Schluß auf die Zulässigkeit jener Fälle, bei welchen Zerfall-γ-Linien von wahrnehmbarer Intensität abwesend zu sein hätten, ist, wie aus dem Vorangegangenen (§ 3) leicht zu entnehmen, nur dann gerechtfertigt, wenn die Wahrscheinlichkeit der die Aussendung von Zerfall-γ-Linien bewirkenden Quantenübergänge nicht exakt gleich Null ist. Anderenfalls ergäbe sich, jetzt in Übereinstimmung mit Ausführungen von Rosseland, die Möglichkeit eines primären kontinuierlichen β- und γ-Spektrums, wie im Text weiter unten noch besonders hervorgehoben wird.

[2]) S. Rosseland, l. c., § 2.

muß, soweit man die letzteren als Primärvorgänge gelten lassen will, ebenfalls als ein solcher anerkannt werden. Auf die mögliche Parallele zwischen etwaigen echten kontinuierlichen β- und γ-Spektren und dem kontinuierlichen Röntgenspektrum konnte daher bereits in der ersten Arbeit hingewiesen werden[1]). Kontinuierliche β- und γ-Spektren bei Elementen, welche d) oder der Meitnerschen Auffassung c) folgen, müssen dagegen sekundären Ursprungs sein, genau so, wie dies Meitner zufolge B. von Anfang an vertreten hat[2]).

§ 6. Während der vorangehenden Erörterungen konnte immer wieder hingewiesen werden auf die enge Analogie, welche zwischen den γ-Spektren einerseits, und den Röntgenspektren andererseits festgestellt werden kann. Daß die γ-Linienspektren bisher keine so einfachen Gesetzmäßigkeiten haben erkennen lassen wie die Röntgenlinienspektren, liegt wohl in erster Linie an der bisherigen Unvollständigkeit des experimentellen Materials. Ellis und Skinner (II) scheinen indessen jüngst eine Erscheinung gefunden zu haben, welche auf Grund der Erfahrungen bei den Röntgenspektren in gewissem Sinne geradezu vorausgesagt werden kann. Wie zuerst von Wentzel[3]) gezeigt worden ist, treten im Röntgenspektrum unter Umständen, und zwar bei Mehrfachionisationen[4]) „Funkenlinien" auf, deren Terme von denjenigen der normalen Röntgenlinien unter Beibehaltung ihres Ganges in charakteristischer Weise abweichen. Nun befindet sich ein z. B. seiner beiden K-Elektronen beraubtes Atom ebenso wie ein einfachionisiertes in einem angeregten Zustand und rekombiniert unter Aufnahme zweier äußerer (eventuell peripherer) Elektronen, welche

---

[1]) Erste Arbeit, S. 277. Da damals noch keine Veranlassung zu einer gesonderten Betrachtung des Falles a) vorlag, im wesentlichen vielmehr nur eine quantentheoretische Interpretation der Meitnerschen Vorstellungen angestrebt wurde, ist dort von einer eigenen Behandlung der kontinuierlichen Spektren überhaupt abgesehen worden.

[2]) Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem kontinuierlichen Röntgen- und γ-Spektrum besteht darin, daß ersteres zu seiner Gänze kurzwelliger ist als die zugehörigen Linien, während das letztere im Falle c) und d) zur Gänze auf der langwelligen Seite der zugehörigen Zerfall-γ-Linie gelegen ist und die der Energie der β-Strahlen entsprechende Frequenz zur kurzwelligen Grenze besitzt; im Falle a), wo keine Zerfall-γ-Linien vorhanden sind, wird die kurzwellige Grenze des Spektrums durch die Energie der schnellsten Strahlen des kontinuierlichen β-Spektrums bestimmt (vgl. dazu Anm. 1, S. 267).

[3]) G. Wentzel, Ann. d. Phys. **66**, 437, 1921; **73**, 647, 1924.

[4]) Daß Röntgenfunkenlinien, welche ihre Entstehung zwei oder mehreren aufeinandergefolgten Einfachionisationen verdanken sollten, aus Intensitätsgründen unbeobachtbar bleiben müßten, ist vom Verfasser bereits 1920 angegeben worden; vgl. A. Smekal, ZS. f. Phys. **4**, 26, 1921; S. 44. Die gleiche Bemerkung ist dann auch von S. Rosseland, Phil. Mag. **45**, 65, 1923, gemacht und von D. Coster, Phil. Mag. **44**, 546, 1923; S. 567 ff. experimentell erwiesen worden.

nacheinander unter Aussendung gewisser Aufeinanderfolgen von Röntgenlinien, allmählich bis in die K-Bahnen gelangen. Ein radioaktives Atom stellt nun in ganz ähnlicher Weise einen „angeregten" Zustand der Materie dar [1]), wie ein zur Emission von Röntgenlinien bereitetes Atom; an Stelle der Rekombination durch Elektronenaufnahme tritt aber bei den β-Strahlern eine Dekombination unter schließlicher Elektronenabgabe bzw. Beförderung an die Atomoberfläche ein. Folgen zwei β-Strahler hintereinander, wie bei RaB und RaC, so hat man damit ein Analogon zu dem seiner beiden K-Elektronen beraubten nichtradioaktiven Atom. Das Bestehen gewisser Ähnlichkeiten im Dekombinationsvorgang des RaB und RaC würde dann ebenso wie bei der Deutung der Röntgenfunkenlinien zu der Annahme einer etwa gleich großen Anzahl von Energieniveaus beim RaB- und RaC-Zerfall führen, welche untereinander den gleichen Gang aufweisen, sich im übrigen aber paarweise um Energiebeträge von nur wenig verschiedener Größe voneinander unterscheiden müßten. Dies ist es nun gerade, was Ellis und Skinner aus ihrer neuen Untersuchung des RaB- und RaC-β-Spektrums ablesen zu dürfen vermuten. Ellis vermutete bereits anläßlich seiner älteren Untersuchungen, daß die Kern-γ-Strahlen Übergängen des Zerfallselektrons zwischen den verschiedenen Kernniveaus entsprechen könnten; die vorgebrachte Analogie mit den Röntgenspektren kann wohl, wenigstens für RaB und RaC, als starke Stütze zugunsten dieser vordem noch ziemlich willkürlich erscheinenden Voraussetzung angesehen werden.

Wien, Universität, II. Phys. Inst., April 1924.

---

[1]) Erste Arbeit, S. 298; S. Rosseland, l. c.

Termstruktur der Multipletts höherer Stufe.

Von **A. Landé** in Tübingen und **W. Heisenberg** in Göttingen.

(Eingegangen am 18. Mai 1924.)

Im Anschluß an die Struktur des Neonspektrums wird die Struktur der Multipletts höherer Stufe abgeleitet auf Grund eines Verzweigungsprinzips.

Im folgenden soll die Multiplettstruktur, d. h. die Termvielfachheit und die Ordnung der „inneren" Quantenzahlen bei denjenigen Komplextermen besprochen werden, welche nicht dem früher behandelten System[1]) der Singulett-, Dublett- usw. Terme angehören. Obwohl das Neonspektrum das einzige bisher bekannte solche System darstellt, kann man doch die dort gültigen Gesetze leicht verallgemeinern. Als modellmäßiges Charakteristikum für jene früheren Multipletts, die wir als solche erster Stufe bezeichnen wollen, wurde angesehen, daß zum Drehimpuls R des Atomrumpfes nur Elektronen der niedrigsten azimutalen Quantenzahl ($k = 1$ in Sommerfelds, $K = {}^1/_2$ in unserer Normierung) beitragen, indem die im Rumpf enthaltenen Elektronen als s-Terme gebunden wurden. Sind im Atomrumpf auch n_k-Elektronen mit $k > 1$ vorhanden, so müssen wir annehmen, daß die Termzustände des Atoms immer noch zur ersten Stufe gehören, wenn jene Impulsbeiträge $k > 1$ sich nach Größe und Richtung gegenseitig fortheben, d. h. impulslos abgeschlossene Schalen bilden (z. B. geben K und Na denselben Spektraltypus wie Li, weil die 2_1-Bahnen sich dort in ihren Impulsen neutralisieren, ebenso die 2_2-, die 3_1- und die 3_2-Bahnen). Trägt dagegen zum Rumpfimpuls außer n_1-Bahnen auch eine n_k-Bahn mit $k > 1$ bei, indem eines der impulsbeitragenden Rumpfelektronen als p-Term oder d-Term usw. gebunden wurde, so gibt das Atom Multipletts zweiter Stufe. Tragen zwei n_k-Bahnen mit $k > 1$ zum Rumpfimpuls bei, indem etwa zwei Elektronen als p-Terme oder auch eines als p-Term und eines als d-Term usw. gebunden wurde, derart, daß die Impulse sich nicht fortheben, so gibt das Atom Multipletts dritter Stufe usw.; die verschiedenen Stufen bauen sich sukzessive aufeinander auf.

Ein Beispiel für ein Komplexsystem zweiter Stufe gibt das von Paschen analysierte Neonspektrum[2]). Dieses läßt sich zwar nicht

---

[1]) A. Landé, Termstruktur und Zeemaneffekt der Multipletts. ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923 und **19**, 112, 1923.

[2]) F. Paschen, Das Spektrum des Neons. Ann. d. Phys. **60**, 405, 1915 und **63**, 201, 1920.

bezüglich seiner Intervallverhältnisse und seines Zeemaneffektes, wohl aber bezüglich seiner Struktur (d. h. Vielfachheit und „innere“ Quantenzahlen J) zerlegt denken in ein Singulettsystem, zwei Triplettsysteme und ein Quintettsystem[1]). Und zwar baut sich das Singulettsystem und das eine Triplettsystem über dem Dublett-$\mathfrak{p}_2$-Term des Neonions auf, das andere Triplett- und das Quintettsystem über dem Dublett-$\mathfrak{p}_1$-Term des Neonions[2]); dies ist angedeutet durch das in Tabelle 1 reproduzierte Schema der inneren Quantenzahlen J beim Neon:

Tabelle 1.

Neonion	$\mathfrak{p}_2$-Term $J = 1$	$\mathfrak{p}_1$-Term $J = 2$
Neonatom: Terme 2. Stufe .	s $^1/_2$ $^3/_2$ — p $^1/_2$ $^3/_2$ $^5/_2$ — d $^3/_2$ $^5/_2$ $^7/_2$	$^3/_2$ $^5/_2$ — $^1/_2$ $^3/_2$ $^5/_2$ $^7/_2$ — $^3/_2$ $^5/_2$ $^7/_2$ $^9/_2$

Dem Ne^+-Term $J = 1$ entspringen (durch „Verzweigung“ von J in $J \pm {}^1/_2$) zwei Ne-s-Terme mit $J = {}^1/_2$ bzw. ${}^3/_2$, und dem Ne^+-Term $J = 2$ entspringen zwei Ne-s-Terme mit $J = {}^3/_2$ und $J = {}^5/_2$. Diese vier s-Terme werden dann zur Grundlage der vier ineinandergreifenden Termsysteme des Neonatoms.

Es muß besonders betont werden, daß diese Einteilung des Neonspektrums in ein Singulett-Triplett- und ein Triplett-Quintett-Termsystem nicht etwa bedeuten soll, daß auch die Intervall- und Intensitätsverhältnisse und der Zeemaneffekt hier dieselben Gesetze befolgen wie bei den entsprechenden Multipletts erster Stufe; vielmehr soll diese Einteilung nur eine übersichtliche Ordnung der vorkommenden J-Werte erleichtern. In Wirklichkeit bilden die vier s-Terme zusammen eine enge Einheit und ebenso bilden die zehn p-Terme zusammen eine enge Einheit usw., wie besonders bei ihren zurzeit von Back untersuchten Zeemaneffekten hervortritt. Diese engen Einheiten werden nur dadurch gegliedert, daß die von Ne^+-$\mathfrak{p}_2$ abgezweigte Termgruppe nach Paschen um rund 780 Wellenzahlen gegenüber der von Ne^+-$\mathfrak{p}_1$ abgezweigten Termgruppe verschoben ist. Diese Gruppeneinteilung gegeneinander verschobener Terme ist in Tabelle 1 (und allgemein in Tabelle 2) durch senkrechte Trennungsstriche angedeutet.

Das Schema der J-Werte von Tabelle 1 läßt sich nun hypothetisch erweitern zu dem allgemeinen Schema der Multipletterme

[1]) A. Landé, Zur Struktur des Neonspektrums. ZS. f. Phys. **17**, 292, 1923.
[2]) W. Grotrian, Das L-Dublett des Neons. ZS. f. Phys. **8**, 116, 1922.

zweiter Stufe mit den in Tabelle 2 angegebenen J-Werten[1]). Die Normierung des J schließt sich der schon bei den Multipletts erster Stufe bewährten an; die Bezeichnungsweise der Spektroskopie behält diese J-Werte bei, soweit sie ganzzahlig sind, schreibt aber statt der halbzahligen J-Werte um $^1/_2$ kleinere Werte als „innere" Quantenzahlen j.

Bei den Multipletts erster Stufe war als praktische Termbezeichnung das Symbol n^r_{kj} eingeführt worden (n als Hauptquantenzahl, j als ganze innere Quantenzahl, $k = 1, 2, 3\ldots$ bei den $s, p, d\ldots$-Termen, $r = 1, 2, 3\ldots$ bei Singulett-, Dublett-, Triplett...-Termen). Bei den Komplextermen zweiter Stufe werden wir mehrere Werte r als obere Indizes anfügen n^{rrr}_{kj}, also etwa einen Neonterm, weil er dem Singulett-Triplett-Quintett-System angehört, mit n^{1335}_{kj} bezeichnen. Soll noch besonders angedeutet werden, daß der betreffende Term speziell zu der von $Ne^+ - p_1$ abgezweigten Triplett-Quintettgruppe gehört, so wird durch Überstreichen geschrieben $n^{\overline{1335}}_{kj}$. Da es dann immer noch zwei solche Terme gibt, müssen diese vorläufig noch durch angehängte Buchstaben a und b unterschieden werden, wie es folgende Gegenüberstellung der systematischen Bezeichnung und der von Paschen beim Neon gebrauchten erläutert.

Tabelle 3.

s_3	s_2	s_4	s_5	p_1	p_2	p_5	p_4	p_3	p_7	p_{10}	p_6	f_8	p_9
$n^{\overline{1335}}_{10}$	$n^{\overline{1335}}_{11}$	$n^{\overline{1335}}_{11}$	$n^{\overline{1335}}_{12}$	$n^{\overline{1335}}_{20}$	$n^{\overline{1335}}_{21a}$	$n^{\overline{1335}}_{21b}$	$n^{\overline{1335}}_{22}$	n^{1335}_{20}	n^{1335}_{21a}	n^{1335}_{21b}	n^{1335}_{22a}	n^{1335}_{22b}	n^{1335}_{23}

s_1'	s_1''	s_1''''	s_1'''	d_6	d_2	d_5	d_1''	d_3	d_1'	d_4	d_4'
$n^{\overline{1335}}_{31}$	$n^{\overline{1335}}_{32a}$	$n^{\overline{1335}}_{32b}$	$n^{\overline{1335}}_{33}$	$n^{\overline{1335}}_{30}$	$n^{\overline{1335}}_{31a}$	$n^{\overline{1335}}_{31b}$	$n^{\overline{1335}}_{32a}$	$n^{\overline{1335}}_{32b}$	$n^{\overline{1335}}_{33a}$	$n^{\overline{1335}}_{33b}$	$n^{\overline{1335}}_{34}$

Diese Bezeichnungsweise für die Terme zweiter Stufe ist eindeutig, wenn man noch verabredet, mit a den kleineren, mit b den größeren der beiden Terme gleicher übriger Indizes zu benennen.

Das Neonspektrum bildet bisher das einzige bekannte Beispiel eines Multiplettsystems zweiter Stufe. Trotzdem kann sein in Tabelle 1 gegebenes Strukturschema mit gutem Grund zu dem Schema der Tabelle 2 erweitert werden; denn wir wenden dabei das gleiche Verzweigungsprinzip an, das sich schon bei den Multipletts

[1]) Bei der Verzweigung von $J = ^1/_2$ in 0 und 1 hat nur der letztere Zweig reale Bedeutung, da Terme mit $J = 0$ durch die allgemeine Strukturregel: $|R - K| + ^1/_2 \leq J \leq |R + K| - ^1/_2$ ausgeschlossen sind.

Tabelle 2.

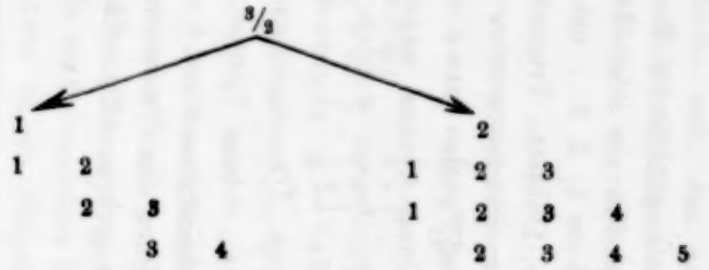
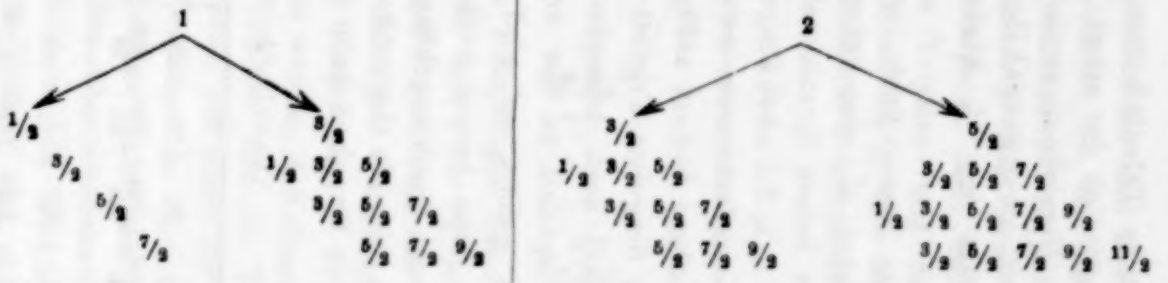
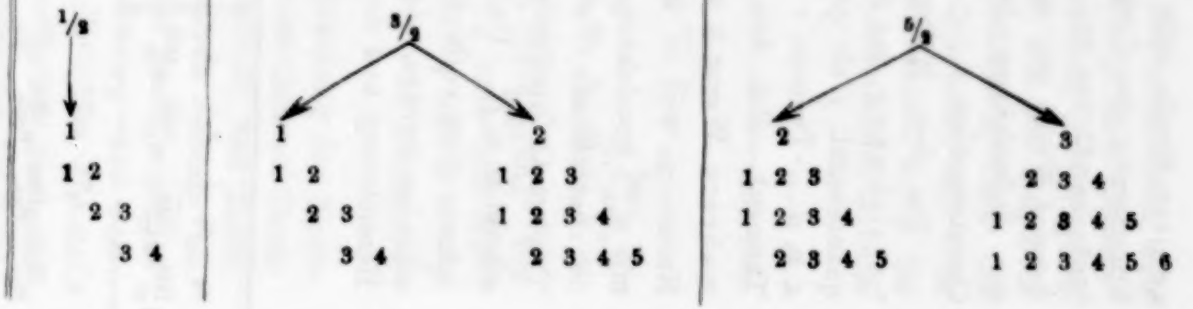
Singulett-p-Term 1. Stufe n^1_{21} Dublett-Quartett-System 2. Stufe n^{24}_{kj}	
Dublett-p-Terme 1. Stufe n^2_{2j} Singulett-Triplett-Quintett-System 2. Stufe n^{1335}_{kj}	
Triplett-p-Terme 1. Stufe n^3_{2j} Dublett-Quartett-Sextett-System 2. Stufe n^{22446}_{kj}	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Singulett-d-Term 1. Stufe n^{1}_{82}	$^{5}/_{2}$: 2 ; 3
Quartett-Sextett-System 2. Stufe n^{46}_{kj}	1 2 3 ; 2 3 4 ; 1 2 3 4 ; 1 2 3 4 5 ; 2 3 4 5 ; 1 2 3 4 5 6
Dublett-d-Terme 1. Stufe n^{2}_{3j}	2 : $^{3}/_{2}$ $^{5}/_{2}$; 3 : $^{5}/_{2}$ $^{7}/_{2}$
Triplett-Quintett-Septett-System 2. Stufe n^{3557}_{kj}	$^{3}/_{2}$: $^{1}/_{2}$ $^{3}/_{2}$ $^{5}/_{2}$; $^{2}/_{2}$ $^{5}/_{2}$ $^{7}/_{2}$; $^{5}/_{2}$ $^{7}/_{2}$ $^{9}/_{2}$; $^{5}/_{2}$: $^{3}/_{2}$ $^{5}/_{2}$ $^{7}/_{2}$; $^{1}/_{2}$ $^{3}/_{2}$ $^{5}/_{2}$ $^{7}/_{2}$ $^{9}/_{2}$; $^{3}/_{2}$ $^{5}/_{2}$ $^{7}/_{2}$ $^{9}/_{2}$ $^{11}/_{2}$; $^{5}/_{2}$ $^{7}/_{2}$ $^{9}/_{2}$ $^{11}/_{2}$; $^{7}/_{2}$: $^{5}/_{2}$ $^{7}/_{2}$ $^{9}/_{2}$; $^{3}/_{2}$ $^{5}/_{2}$ $^{7}/_{2}$ $^{9}/_{2}$ $^{11}/_{2}$; $^{1}/_{2}$ $^{3}/_{2}$ $^{5}/_{2}$ $^{7}/_{2}$ $^{9}/_{2}$ $^{11}/_{2}$ $^{13}/_{2}$
Triplett-d-Terme 1. Stufe n^{3}_{3j}	$^{3}/_{2}$: 1 ; 2 — $^{5}/_{2}$: 2 ; 3 — $^{7}/_{2}$: 3 ; 4
Dublett-Quartett-Sextett-Oktett-System 2. Stufe n^{244668}_{kj}	1 2 ; 2 3 ; 3 4 — 1 2 3 ; 1 2 3 4 ; 2 3 4 5 — 1 2 3 ; 1 2 3 4 ; 2 3 4 5 — 2 3 4 ; 1 2 3 4 5 ; 1 2 3 4 5 6 — 2 3 4 ; 1 2 3 4 5 ; 1 2 3 4 5 6 — 3 4 5 ; 2 3 4 5 6 ; 1 2 3 4 5 6 7

erster Stufe bewährt. Hat etwa ein Ion (Mg^+) einen Dublett-s-Term als Grundzustand mit $J = 1$, so hat das zugehörige Atom (Mg) zwei s-Terme mit $J = {}^1/_2$ und $J = {}^3/_2$ und zeigt demnach ein Singulett- und ein Triplettsystem erster Stufe.

Wir verallgemeinern diese Verzweigungsregel wie folgt: Wenn sich das Atom auf Zuständen des Ions aufbaut, die durch die J-Werte $J_1, J_2, \ldots J_n$ charakterisiert sind, so nehmen wir an, daß das Atom $2n$ s-Terme besitzt mit den J-Werten $J_1 \pm {}^1/_2, \ldots J_n \pm {}^1/_2$, und daß das Atom dementsprechend $2n$ Multiplettsysteme zeigt von der Vielfachheit $2J = 2(J_1 \pm {}^1/_2)$, $2(J_2 \pm {}^1/_2)$, ... usw.[1]) Dieser Verzweigungssatz erscheint als Erweiterung und Präzisierung des Rydbergschen Wechselsatzes.

Charakteristisch für die Verzweigung ist noch, daß die beiden Multiplettsysteme, die sich auf einem Zustand des Ions aufbauen, offenbar eine besondere Zusammengehörigkeit zeigen. Sie besitzen nämlich die gleiche Seriengrenze, da ja bei völliger Ionisation ein bestimmter Term des Ions übrigbleibt[2]).

Die Anwendung dieses Prinzips auf die Terme n^r_{kj} 1. Stufe mit den von ihnen abgezweigten (→) Termsystemen 1. und 2. Stufe zeigt die hypothetische Tabelle 4.

Tabelle 4.

$n^1_{10} \to n^2_{kj}$	$n^2_{11} \to n^1_{kj}\ n^3_{kj}$	$n^3_{11} \to n^2_{kj}\ n^4_{kj}$	$n^4_{12} \to n^3_{kj}\ n^5_{kj}$	. . .
$n^1_{21} \to n^{24}_{kj}$	$n^2_{2j} \to n^{1335}_{kj}$	$n^3_{2j} \to n^{22446}_{kj}$	$n^4_{2j} \to n^{133557}_{kj}$	. . .
$n^1_{32} \to n^{46}_{kj}$	$n^2_{3j} \to n^{3557}_{kj}$	$n^3_{3j} \to n^{244668}_{kj}$	$n^4_{3j} \to n^{13355779}_{kj}$	. . .
$n^1_{43} \to n^{68}_{kj}$	$n^2_{4j} \to n^{5779}_{kj}$	$n^3_{4j} \to n^{4668810}_{kj}$	$n^4_{4j} \to n^{355779911}_{kj}$	. . .
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . .

Zu beachten ist noch, daß die Terme des Ions, über denen sich die Terme des Atoms aufbauen, nicht identisch zu sein brauchen mit

---

[1]) Nur wenn J_1 selbst gleich ${}^1/_2$ ist, findet bei ihm eine Verzweigung nicht in $J_1 \pm {}^1/_2 = 0$ und 1, sondern nur in $J_1 + {}^1/_2 = 1$ statt, so daß das Atom dann nur $(2n-1)$ s-Terme besitzt, auf denen sich $2n-1$ Multiplettsysteme aufbauen (vgl. S. 281, Anm. 1).

[2]) Als Beispiel diene das Cd, dessen Singuletterme und Tripletterme bei hoher Laufzahl derselben Grenze zustreben (denn sie sind verzweigt aus dem Dublett $\mathfrak{S}$-Term des Cd-Ions). Als zweites Beispiel diene das Ne, bei dem die vom Dublett $\mathfrak{p}_1$-Term des Ne-Ions abgezweigten Terme n^{1335} einer gemeinsamen Grenze zustreben, die vom Dublett $\mathfrak{p}_2$-Term abgezweigten Terme n^{1335} einer anderen gemeinsamen Grenze zustreben, die gegen erstere um rund 780 Wellenzahlen verschoben ist.

den Grundtermen des Ions. Vielmehr können auch im Ion, indem es zum Atomrumpf wird, noch beträchtliche Quantensprünge seiner Elektronen vorkommen; man darf also das Aufbauprinzip nicht allzu eng auffassen.

Ebenso wie sich die Multipletts zweiter Stufe durch Verzweigung auf den höheren Termen erster Stufe aufbauen, so gewinnt man durch naturgemäße Verallgemeinerung von Tabelle 2 von der zweiten Stufe ausgehend durch Verzweigung die Komplexterme dritter Stufe. Ist z. B. das zu vorletzt gebundene Elektron als Term n_{kj}^{1335} (p-Term des Neonspektrums) gebunden, so wird jeder p-Term zweiter Stufe sich durch Hinzukommen des zuletzt gebundenen Elektrons in zwei s-Terme dritter Stufe verzweigen mit den folgenden J-Werten (Tabelle 5):

Tabelle 5.

n_{2j}^{1335}-p-Terme 2. Stufe	$J =$	$^3/_2$		$^1/_2$		$^3/_2$		$^5/_2$		$^1/_2$		$^3/_2$		$^5/_2$		$^3/_2$		$^5/_2$		$^7/_2$	
s-Terme 3. Stufe	$J =$	1	2	1	1	2	2	3	1	1	2	2	3	1	2	2	3	3	4				

Man hat also hier 18 s-Terme dritter Stufe zu erwarten, unter ihnen 6 s-Terme mit $J = 1 = {}^2/_2$, 7 s-Terme mit $J = {}^4/_2$, 4 s-Terme mit $J = {}^6/_2$ und 1 s-Term mit $J = {}^8/_2$; demnach soll das Spektrum dritter Stufe hier aus 6 Dublettsystemen, 7 Quartett-, 4 Sextett- und 1 Oktettsystem bestehen, deren Terme sich jedoch bezüglich ihrer Intervalle und ihres Zeemaneffektes ganz anders verhalten werden als bei den betreffenden Multipletts erster Stufe. Man sieht, daß hier eine große Fülle von ineinandergreifenden Termsystemen zu erwarten ist, von der aus man durch Verzweigung weiter zu Komplextermen höherer Stufen übergehen kann. Zum Glück werden aber wohl Komplextermsysteme höherer Stufen nur selten vorkommen, weil mehrere n_k-Rumpfelektronen mit $k > 1$ ihre Impulse nach Größe und Richtung leicht aufheben können, indem sie zu abgeschlossenen Schalen zusammentreten. Immerhin darf man Spektra höherer Stufen besonders dort suchen, wo etwa nach Bohrs System mehrere n_k-Bahnen mit $k > 1$ in unabgeschlossenen Schalen vorliegen sollen.

Von besonderem Interesse wird es sein, die Differenzen der gegeneinander verschobenen Termgruppen (z. B. $A = 780$ bei Ne) zu verfolgen und zu sehen, ob etwa bei den über Triplettermen erster Stufe aufgebauten Termen zweiter Stufe sich in der Tat drei Gruppen aussondern lassen, deren Verschiebungen A und B mit den

Intervallen der zugrunde liegenden drei Tripletterme erster Stufe übereinstimmen.

Zur modellmäßigen Bedeutung des Verzweigens möge hier nur weniges bemerkt werden. Hat etwa das Neonion (vgl. Tabelle 1) die Gesamtimpulsquantenzahlen $J = 1$ (als p_2-Term) bzw. $J = 2$ (als p_1-Term), so erwartet man eigentlich nach dem Bohrschen Aufbauprinzip, daß der Rumpf des Neonatoms, der ja nichts anderes ist als das Neonion, jetzt die Rumpfquantenzahlen $R = 1$ bzw. $R = 2$ zeigen wird. Statt dessen besitzt er die Rumpfquantenzahlen $R = 1 \pm {}^1/_2$ bzw. $R = 2 \pm {}^1/_2$ [wie man aus Tabelle 1 sieht; denn R ist[1]) stets identisch mit dem J-Wert des s-Terms, hier also gleich ${}^1/_2$, ${}^3/_2$, ${}^3/_2$ und ${}^5/_2$]. Die Verzweigung bedeutet also, daß das Ion, wenn es durch Einfangung eines äußeren Elektrons zum Rumpf eines Atoms wird, scheinbar entgegen dem Aufbauprinzip zwei neue Zustände mit um $\pm {}^1/_2$ geändertem Impuls annimmt. Die nähere Diskussion dieses auf Grund der Bohrschen Theorie aus der spektroskopischen Erfahrung abzulesenden Tatbestandes führt aber zu so prinzipiellen Schwierigkeiten[2]), daß gerade dieser formal so einfach darstellbare Impulsverzweigungsprozeß einer der Haupteinwände gegen die Anwendbarkeit der für bedingt-periodische Bewegungen gültigen Quantenregeln auf die gekoppelten Systeme geworden ist[3]) und weiterhin zu einem einfachen Modifikationsversuch[4]) der bisherigen Quantenregeln gedient hat.

Die Zeemaneffekte bei den höheren Multiplettstufen werden demnächst im Anschluß an eine von Back unternommene magnetische Untersuchung des Neonspektrums besprochen, wobei sich das Verzweigungsprinzip in Verbindung mit dem Permanenzprinzip der g-Summen ebenfalls bewährt.

---

[1]) Wegen der allgemeinen Strukturregel $|R-K| + {}^1/_2 \leq J \leq |R+K| - {}^1/_2$.
[2]) N. Bohr, Kayserheft der Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923.
[3]) Vgl. z. B. A. Landé, Phys. ZS. **24**, 441, 1923 (Vortrag in Bonn).
[4]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. (erscheint demnächst).

Über die kritische Temperatur bei der Kondensation von Metalldämpfen.

Von **J. Chariton** und **N. Semenoff** in Leningrad.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 19. Mai 1924.)

Es ist eine Methode zur Messung der kritischen Temperatur bei der Kondensation der Metalldämpfe an verschiedenen Oberflächen ausgearbeitet worden. Die Experimente beweisen, daß die kritische Temperatur sowohl von der Art der Oberfläche als auch von der Dampfdichte abhängig ist. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ideen von Langmuir über die Wiederverdampfung von eingefangenen Molekülen.

Bei der Untersuchung der Reflexion eines Metalldampfstrahles an Glasflächen haben Knudsen[1]) und Wood[2]) gefunden, daß eine kritische Temperatur des Glases existiere, oberhalb welcher alle Moleküle reflektiert werden, unterhalb welcher sie aber alle haften bleiben. Sie fanden, daß diese Temperatur für Quecksilber in der Nähe von -140° C lag, für Cadmium und Zink zwischen -140 und -75° C.

Langmuir dagegen ist der Meinung, daß ein solcher Unterschied in der Reflexion nicht statthabe. Alle fallenden Moleküle werden zurückgehalten, unabhängig von der Temperatur, dagegen hängt die Schnelligkeit der rückwärtigen Verdampfung der Moleküle von der Temperatur in hohem Maße ab. Bei hohen Temperaturen löst sich ein eingetroffenes Molekül von der Oberfläche ab, ehe das nächste hinzukommt, bei niedrigeren treffen dagegen die fallenden Moleküle die dort früher eingetroffenen und bilden, sich mit ihnen vereinigend, allmählich eine zusammenhängende Metallschicht.

Wir unternahmen es, diese kritische Temperatur eingehender zu bestimmen, sowie den allgemeinen Charakter des Vorganges festzustellen, was vielleicht dessen Mechanismus aufklären könnte.

Zuerst suchten wir die kritische Temperatur festzustellen indem wir einen Strahl der Moleküle des untersuchten Metalls auf die entsprechende Oberfläche richteten, diese Oberfläche bis auf verschiedene Temperaturen abkühlten und dann nachsahen, ob die Moleküle festgehalten werden oder nicht. Den Molekülstrahl erhielten wir in einem Gefäß von geeigneter Form, dessen Schnitt in der Fig. 1 gegeben ist. Alle Moleküle, die nicht längs der Linie fliegen, welche

[1]) Ann. d. Phys. **50**, 472, 1916.
[2]) Phil. Mag. (6) **32**, 365, Oktober 1916.

die Zentren der Diaphragmen verbindet, wurden von den durch flüssige Luft gekühlten Diaphragmen und Wänden des Gefäßes aufgefangen. Die Platte, auf welcher der Strahl aufgefangen wurde, umfaßte federnd ein Probierglas, das mittels eines Schliffes durch den oberen Teil des Gefäßes eingeführt wurde. Um die Fläche auf einer bestimmten Temperatur zu halten, wurden in das Probierglas verschiedene organische Flüssigkeiten (Alkohol, Aceton, Chloroform) eingegossen und bis zu ihrer Schmelztemperatur abgekühlt.

Eine solche Methodik war jedoch zu kompliziert und gab außerdem kein übersichtliches Bild des ganzen Vorganges. Wir gingen deshalb zu einer anderen Anordnung über, dessen Idee wir Herrn Akademiker A. Joffé verdanken. Die obige Anordnung haben wir deshalb angeführt weil sie für die Erzeugung von Molekülstrahlen gut geeignet ist.

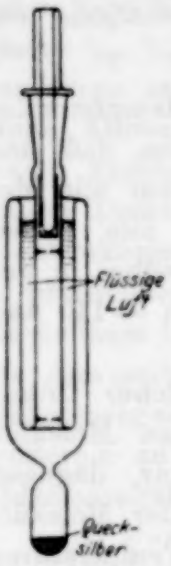


Fig. 1.

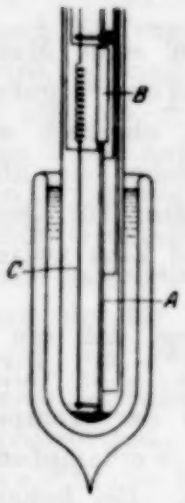


Fig. 2.

Unsere neue Anordnung war folgende: In der Kupferplatte *A* (Fig. 2) wurde ein Temperaturgradient geschaffen, indem ihr oberer Teil mittels eines kleinen elektrischen Ofens *B* erhitzt wurde, während der untere Teil in Quecksilber eingetaucht war, das durch flüssige Luft gekühlt wurde. Die Oberfläche der Platte wurde von dem Stoff bedeckt, der den Metalldampf festhalten sollte. Gegenüber und parallel der Platte war ein Draht *C* aus Nickelin montiert, der mit dem untersuchten Metall (meistens Cadmium) elektrolytisch bedeckt war und als Aussender der Moleküle diente. Der Draht wurde elektrisch geheizt. Die Art der Montierung ist aus der Fig. 2 ersichtlich. Um eine Reflexion der Moleküle von den Wänden des Gefäßes zu vermeiden, wurden sie durch flüssige Luft gekühlt. Die Temperaturverteilung auf der Platte wurde mittels dreier angelöteter Konstantandrähte festgestellt, deren Lötstellen 50 mm voneinander entfernt waren und als Thermoelemente dienten.

Ungefähr 15 Minuten nachdem die flüssige Luft eingegossen und der Ofen in Gang gesetzt worden war, hatte sich der Temperaturgradient eingestellt. Wenn man nun den Nickelindraht heizte, bekam man nach Verlauf eines geringen Zeitraumes auf dem unteren Teil der Platte einen Metallniederschlag, während der obere Teil der Platte ganz rein blieb. In der Fig. 3 ist eine fünfmal vergrößerte

Photographie der Grenze zwischen dem unbedeckten und dem durch Metall bedeckten Teil der Platte gegeben. Die Platte selbst ist mit einer dünnen Schicht von Picein bedeckt, auf dem der Niederschlag besonders scharf hervortritt. Da man die Temperaturverteilung

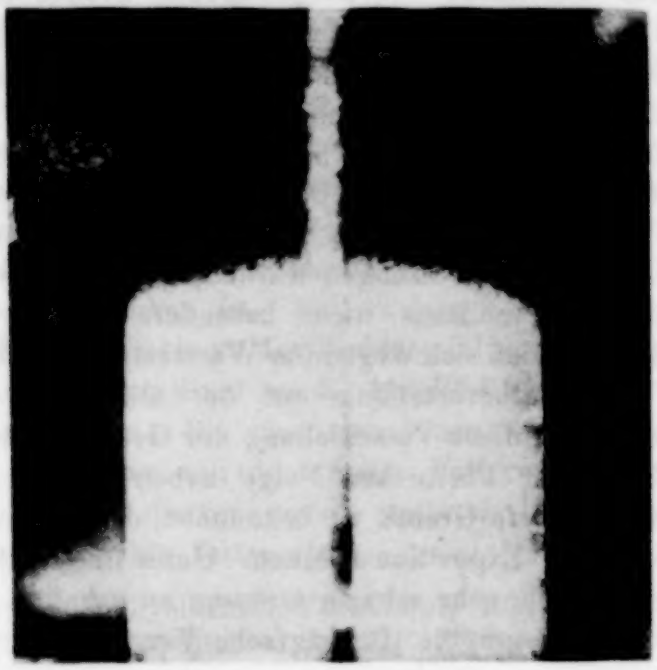


Fig. 3.

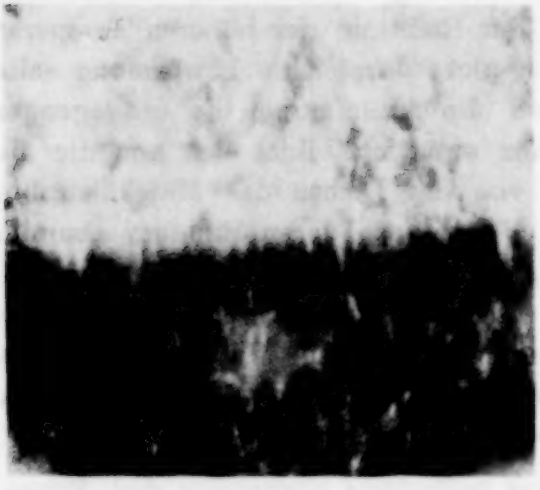


Fig. 4.

kannte und die Lage der Grenze bestimmen konnte, war man imstande die Temperatur zu berechnen, bei der sich die Grenze gebildet hatte. Für Cadmium auf Paraffin war diese Grenze ungefähr — 67 bis — 70° C; für Cadmium auf Glimmer — 77 bis — 80° C. Der Übersichtlichkeit halber untersuchten wir auch den Fall, daß eine

Hälfte der Platte der Länge nach mit Paraffin, die andere mit Glimmer bedeckt war. Ganz in Übereinstimmung mit den vorigen Beobachtungen waren hier die Grenzen etwas gegeneinander verschoben. Man könnte denken, daß dabei die Wärmeleitung von der Oberfläche der Platte zur Oberfläche des aufgetragenen Stoffes eine wichtige Rolle spielen könnte. Es wurde deshalb ein Versuch mit einer keilförmigen Schicht von Picein ausgeführt (die Schicht war an einem Ende 0,1 mm, an dem anderen 1 mm dick). Es zeigte sich jedoch, daß die Dicke der Schicht keinen merklichen Einfluß hatte.

Außerdem wurden von uns noch Orientierungsversuche mit Cadmium auf Glas und Picein und mit Zink auf Glas, Paraffin und Glimmer ausgeführt. Quantitative Messungen wurden hier aber nicht angestellt.

Die Grenze ist meistens nicht besonders scharf. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß sich wegen der Wärmestrahlung des geheizten Drahtes die Temperaturverteilung auf der Oberfläche der Platte ändert, was eine allmähliche Verschiebung der Grenze in der Richtung zum kalten Ende der Platte zur Folge haben kann. Man mußte deshalb, um eine scharfe Grenze zu bekommen, den Draht nur wenig heizen und eine lange Exposition nehmen. Unter diesen Bedingungen gelang es uns wirklich, sehr scharfe Grenzen zu erhalten. Eine entsprechende Mikrophotographie (fünfzigfache Vergrößerung) ist in der Fig. 4 gegeben.

Man kann auf der Fig. 3 bemerken, daß die Grenze des Niederschlages etwas in der Richtung der höheren Temperaturen gekrümmt ist. Dies läßt sich nicht durch eine Erwärmung seitens des Drahtes erklären, weil dann die Krümmung die entgegengesetzte Richtung haben müßte. Ganz natürlich bildet sich nun die Meinung, daß die Lage der Grenze von der Dichte des Molekülstrahles abhängt, die von der Mitte der Platte nach deren Rändern abnimmt. Dies würde in vollem Einklang mit der Theorie von Langmuir stehen. Wenn nämlich die Zahl der auftreffenden Moleküle kleiner wird, muß man, um gleiche Bedingungen für die Bildung des Niederschlages zu schaffen, die Schnelligkeit der rückwärtigen Verdampfung verkleinern, d. h. zu niedrigeren Temperaturen übergehen [1]).

[1]) Die von Wood beobachtete Erscheinung der „Reinen Zone" läßt sich ebenfalls vom Standpunkt der Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Dichte des Molekülstrahles aufklären. Bei der Vergrößerung des Reflexionswinkels vermindert sich die Zahl der auf die Flächeneinheit auftreffenden Moleküle nach dem Kosinusgesetz, bis endlich bei einem bestimmten Winkel ihre Anzahl so klein wird, daß sich kein Niederschlag mehr bilden kann. Es ist selbstverständlich, daß diese Zone verschiedene Dimensionen erhält, wenn man die Temperatur der Fläche, auf welcher der Strahl aufgefangen wird, variiert. Gegenwärtig erweitern wir unsere Untersuchung gerade in dieser Richtung.

Da uns leider nur geringe Mengen von flüssiger Luft zur Verfügung standen, waren wir gezwungen, das Gefäß möglichst gedrängt zu bauen. Das hatte den Nachteil, daß sehr bald nach dem Anfang der Exposition die durch flüssige Luft gekühlten Wände des Gefäßes sich mit einer undurchsichtigen Metallschicht bedeckten, so daß eine weitere unmittelbare Beobachtung des Vorganges unmöglich wurde. Dann war es aber recht schwierig, den Moment zu bestimmen, wo die Exposition enden mußte, um so mehr, als der Durchmesser des Drahtes sich während der Exposition verkleinerte und der Draht selbst sich stärker heizte, was wiederum die Aussendung der Moleküle verstärkte. Bei zu kurzer Exposition bleibt die ganze Platte rein, obgleich auf den Wänden des Gefäßes schon ein deutlicher Niederschlag zu merken ist. Bei zu langer Exposition bedeckt sich die ganze Platte mit einer Metallschicht. Nur einmal unter fünf bis sieben Experimenten gelingt es, die für die Bildung der Grenze nötige Exposition zu finden. Bis jetzt ist es uns leider nicht möglich gewesen, den Übergang von dem ersten Fall zum zweiten schrittweise zu verfolgen. Wir denken unsere weiteren Untersuchungen gerade in dieser Richtung hin fortzusetzen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut, Mai 1924.

Über die Chemilumineszenz des Jodids der Millonschen Base.

Von **A. Petrikaln** in Riga.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1924.)

1. Einleitung. — 2. Das Spektrum. — 3. Die Energiebilanz des Zersetzungsprozesses. — Deutung des Spektrums auf Grund der Energiebilanz.

Einleitung. Das Jodid der Millonschen Base ist eine längst bekannte Verbindung; es bildet sich, wie schon Nessler in seiner Dissertation (1856) angegeben hat, durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium [1]). Weiterhin sind auch andere Bildungsmethoden vorgeschlagen worden, unter ihnen auch einige mit flüssigem Ammoniak. Zur Gewinnung des Ausgangspunktes für die vorliegende Untersuchung wurde jedoch der von Nessler ausgearbeitete Weg eingeschlagen, der bei schneller und einfacher Arbeitsweise eine gute Ausbeute ergibt.

Auch die Lumineszenzerscheinungen dieser Verbindung sind lange bekannt; beim Erhitzen des Stoffes auf etwa 350° sieht man blaue Funken um die Masse hin und her flattern. Die Verbindung zersetzt sich ohne zu schmelzen; im Moment der Verdampfung beginnt auch sogleich die Zersetzung.

In neuester Zeit ist die Millonsche Base, wie auch eine Reihe anderer Quecksilberverbindungen, in Hinsicht auf die bei der Zersetzung stattfindenden Leuchterscheinungen untersucht worden, doch ohne tieferes Eindringen in das Problem [2]).

Dieses Leuchten ist recht stark und wegen seiner blauen Farbe schon bei hellem Tageslicht zu beobachten. Intensiver jedoch wird es beim Erwärmen der Substanz im Vakuum, weshalb dieser Modus auch bei allen meinen Versuchen angewandt wurde. Eine einfache Vorrichtung ermöglichte es, die Untersuchungen an verschiedenen Spektrographen bequem auszuführen, ohne daß das Versuchsgefäß mit der Luftpumpe in ständiger Verbindung zu sein brauchte.

Ein Probierglas aus Quarz oder Glas, das den zu untersuchenden Stoff enthielt, wurde vermittelst eines Gummistopfens an ein Kugelgefäß von ungefähr 1 Liter Inhalt luftdicht angeschlossen. Die gesamte Apparatur wurde evakuiert, durch einen Hahn verschlossen, und, nachdem die Verbindung mit der Pumpe gelöst war, vor den Spalt

[1]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem., Bd. 5, Abt. 2, S. 803.
[2]) H. B. Weiser, Journ. phys. chem. **21**, 37, 1921.

des Spektrographen gebracht. Die Erwärmung wurde immer direkt mit nichtleuchtender Bunsenflamme vorgenommen, da eine rasche Erhöhung der Temperatur, wie sie hier geboten war, mit anderen Mitteln kaum so bequem zu erreichen ist. Weiterhin ist es ratsam, in den oberen Teil des Probierglases einen Bausch Glaswolle einzuführen, um das heftige Mitreißen des sich zersetzenden Stoffes, wie auch der sich bildenden Zersetzungsprodukte, zu verhindern.

Bei einigen Gramm der braunen Verbindung war die Zersetzung in etwa $^1/_2$ Minute beendet. Am Boden des Gefäßes blieb kein fester Rückstand; doch an den kälteren Teilen der Wandungen kondensierten sich die schwerflüchtigen Anteile der Zersetzungsprodukte, nämlich Hg und HgJ, während deren übrigen Bestandteile N_2, H_2O und vielleicht auch Spuren von NH_3 entwichen.

Die bei der Zersetzung des Jodids der Millonschen Base, auch Oxydimerkurijodonitrid genannt, entstehenden Produkte sind jedenfalls maßgebend für die Struktur dieser Verbindung, doch lassen sich andererseits aus den jetzt üblichen Schreibweisen der Formel dieser Substanz keine Schlüsse auf die Zersetzungsprodukte ziehen. Aus diesem, wie auch aus anderen rein chemischen Gründen, die hier nicht angegeben werden können, muß man den Stickstoff in der Millonschen Base nicht, wie bisher, als dreiwertig, sondern als fünfwertig betrachten; auch die Analogie mit einer anderen Quecksilberverbindung, Merkurijodonitrid, die ebenfalls gut leuchtet und die Zusammensetzung Hg : N . Hg . J hat, berechtigt zu der oben erwähnten Annahme.

Die Formel des Versuchsstoffes wäre demnach so zu schreiben: Hg : N (H_2) . O . Hg . J. Aus ihr ist sofort zu erkennen, daß ein Quecksilberatom leicht frei werden kann, ebenso auch HgJ, wenn auch unter Verlust einer Wertigkeit. Sauerstoff vereinigt sich mit Wasserstoff zu seiner stabilsten Verbindung, dem Wasser, und Stickstoff wird frei.

Das Spektrum der Lumineszenz. Eine einfache okulare Beobachtung im sichtbaren Gebiet ergab eine blaue Bande, die nach kurzen Wellen hin abschattiert ist; die langwellige Kante ist diffus. Außer dieser Bande erkennt man noch eine außerordentlich schwache im grünen Teil des Spektrums; sie ist so schwach, daß an eine photographische Aufnahme nicht zu denken ist, und auch die okulare Betrachtung gibt keine Möglichkeit, irgendwelche bestimmten Aussagen zu machen. Die zwei Linien, eine starke blaue und eine bedeutend schwächere grüne, konnten gemessen werden; sie erwiesen sich als die zwei bekannten Quecksilberlinien von 5461 Å (grün) und 4358 Å

(blau). Zu diesen zwei Linien des ersten Tripletts der scharfen Nebenserie, die auf der zweiquantigen Bahn $2p$ enden, gehört noch die dritte Linie von 4047 Å, die jedoch mit dem Auge nicht beobachtet werden konnte, da die schweren Flintprismen diesen Teil des Spektrums schon recht stark absorbieren. Doch wurde die Linie 4047 Å auf den Photographien durch Quarzoptik gefunden (s. Fig. 1).

Von den drei Übergängen $1s - 2p_1$, $1s - 2p_2$ und $1s - 2p_3$ ist $2s - 2p_2$ derjenige, der am häufigsten vorkommt, wie das aus dem Intensitätsverhältnis der drei Linien hervorgeht. Die drei erwähnten Übergänge enden auf der zweiquantigen Bahn $2p$ und können nur bei angeregten Atomen stattfinden. Daraus folgt aber, daß auch der Übergang $2p_2 - 1S$ existieren muß; die anderen, nämlich $2p_2 - 1S$ und $2p_3 - 1S$, sind bekanntlich „verbotene" Übergänge. $2p_2 - 2S$, die sogenannte Resonanzlinie 2537 Å, konnte aber auch mit sehr lichtstarker Quarzoptik nicht gefunden werden. Es ist wohl nicht anzunehmen, daß dieser Übergang fehlen sollte, obgleich solche Fälle bei Anregung durch weiche Röntgenstrahlen vorzukommen scheinen[1]); eine Erklärungsmöglichkeit läge in der Annahme, daß nur die Wahrscheinlichkeit der $2p_2 - 1S$-Übergänge infolge von Stößen zweiter Art recht gering ist.

Fig. 1.

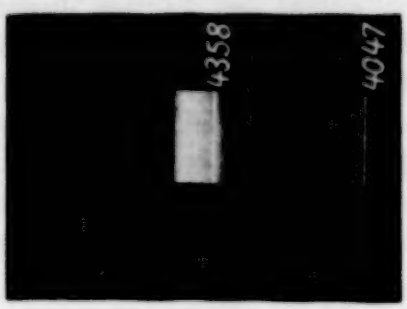


Fig. 2.

Fig. 3.

Das Bandenspektrum besteht aus zwei starken und einigen sehr schwachen Banden. Die schon erwähnte blaue Bande hat den Kopf bei etwa 4500 Å, die nächste ultraviolette — etwa 3440 Å — ist auch nach kurzen Wellen hin abschattiert und hat eine diffuse Kante (Fig. 1). Weitere Banden liegen noch mehr nach der ultravioletten Seite, doch sind sie so schwach, daß man sie kaum beobachten kann; die relativ stärkste unter ihnen ist die bei etwa 3300 Å.

Auf allen Aufnahmen mit Quarzoptik ist auch die stärkste Wasserdampfbande zu sehen, die ihren Ursprung in der Bunsenflamme hat.

[1]) J. St. van Lingen, ZS. f. Phys. **10**, 38, 1922.

Da das Bandenspektrum nicht dem Stickstoff angehört, so konnte man vermuten, daß hier vielleicht das Quecksilberjodür zur Emission angeregt wird. Um diese Frage zu entscheiden, wurde reines HgJ in eine Geisslersche Röhre über eine enge Kapillare gebracht. Bei Stromdurchgang sieht man anfangs nur die bekannten Quecksilberlinien, doch sobald die Temperatur in der Kapillare einen bestimmten Betrag erreicht hat, so daß das HgJ verdampfen kann, entwickelt sich sehr schnell die schon besprochene blaue Bande 4500 Å; die nächstzweite konnte nicht photographiert werden, weil eine Geisslersche Röhre aus Quarz leider nicht zur Verfügung stand.

Genau dieselbe Bande gibt bei derselben Versuchsanordnung auch das Jodid der Millonschen Base (s. Fig. 2); man beobachtet, wie von einem bestimmten Moment an oder, genauer gesagt, gerade von dem Zeitpunkt, wo die Bande sich zu entwickeln beginnt, die kleinen Stoffteilchen über der Kapillare rasch verschwinden; es tritt Zersetzung ein, und das sich bildende HgJ wird durch Elektronenstoß erregt. Das Spektrum in Fig. 3 wurde mit Glasoptik und, wie gewöhnlich, durch Erhitzen im Vakuum erzeugt.

Man sieht die Bande 4500 und daneben die Quecksilberlinie 4358. Die grüne Linie wurde nur auf einigen Aufnahmen erhalten, aber immer recht schwach, so daß die Reproduktion ausfallen muß. Übrigens ist bei allen Aufnahmen als Vergleichsspektrum das Eisenbogenspektrum gewählt worden.

Das Lumineszenzspektrum des Jodids der Millonschen Base besteht also aus zwei Spektren, einem Linienspektrum des angeregten Quecksilberatoms mit den Übergängen $1s-2p$, $1s-2p_2$ und $1s-2p_3$, und einem Bandenspektrum des Quecksilberjodürs. Überraschenderweise fehlt, wie schon vorhin bemerkt wurde, der Übergang zu der normalen Bahn $1S$; ich bin geneigt, anzunehmen, daß die entsprechende Resonanzlinie doch existiert, möge auch ihre Intensität zu gering sein, um auf die photographische Platte einzuwirken.

Nun erhebt sich die Frage, wie die Resultate der spektralanalytischen Untersuchungen mit den Energieumwandlungen verknüpft sind.

Die Energiebilanz der Reaktion. Der Reaktionsverlauf nach dem Nesslerschen Verfahren wird, wie folgt, angenommen: $2[2\,KJ.HgJ_2] + 3\,KOH + NH_3 = HgN(H_2)OHgJ + 7\,KJ + 2\,H_2O$. Um nun die Bildungsenergie des Jodids der Millonschen Base aus den Elementen zu bestimmen, schreibt man nach der üblichen, in der Thermochemie gebräuchlichen Methode die Bildungsenergien aller

reagierenden Stoffe gemäß ihren Gleichungen hin, und erhält dann durch Summation das gesuchte Resultat. Die einzelnen Bildungswärmen sind den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, 5. Aufl., entnommen.

Die Teilgleichungen sind folgende:

1. $2\,[2\,KJ\,.\,HgJ_2] + 3\,KOH + NH_3 = HgN(H_2)OHgJ + 7\,KJ + 2\,H_2O + x$ kcal
2. $2\,[Hg + J_2 - 25{,}2$ kcal$] + 4\,KJ\,aq = 2\,[2\,KJ\,.\,HgJ_2] - 2 \times 9{,}81$ kcal
3. $4\,[K + {}^1/_2\,J_2] = 4\,KJ\,aq + 4 \times 80{,}1$ kcal
4. $3\,[K + {}^1/_2\,O_2 + {}^1/_2\,H_2] = 3\,KOH\,aq + 3 \times 114{,}76$ kcal
5. ${}^1/_2\,N_2 + {}^3/_2\,H_2 = NH_3\,aq + 20{,}3$ kcal
6. $7\,KJ\,aq + 7 \times 80{,}1$ kcal $= 7\,[K + {}^1/_2\,J_2]$
7. $2\,H_2O_{fl} + 2 \times 68{,}39$ kcal $= 2\,H_2 + O_2$

$$2\,Hg + {}^1/_2\,J_2 + {}^1/_2\,N_2 + H_2 + {}^1/_2\,O_2 = HgN(H_2)OHgJ + [18{,}28 + x]\text{ kcal.}$$

Die Reaktionswärme der ersten Gleichung wurde durch einige ungefähre kalorimetrische Messungen festgestellt: sie erwies sich als negativ, und zwar lag sie zwischen -4 und -5 kcal, so daß man für x mit genügender Genauigkeit den Wert $-4{,}5$ kcal einsetzen kann Tut man das, so erhält man als Bildungsenergie des Jodids der Millonschen Base aus den Elementen rund $+14$ kcal.

Der komplizierte Aufbau und die kleine Bildungsenergie aus den Elementen zeigen, daß die Stabilität der Verbindung gering ist, und daß bei der Zersetzung viel Energie frei werden kann.

Was die Zersetzungsprodukte anbelangt, so sind die Angaben in der Literatur recht widersprechend: angegeben werden Hg, HgJ, HgJ_2, H_2O, N_2 und NH_3, die auch gemäß den wahrscheinlichen Reaktionsgleichungen entstehen könnten.

Doch bei Betrachtung mehrerer möglicher Reaktionsgleichungen wird man derjenigen die größte Wahrscheinlichkeit zusprechen müssen, bei der die größte Verminderung der freien Energie stattfinden wird. Nun verläuft aber dieser Zersetzungsprozeß freiwillig und irreversibel, wobei keine Arbeit geleistet wird; somit wird nach dem Prinzip der Vermehrung der Entropie von den theoretisch möglichen Reaktionen diejenige anzunehmen sein, bei der die meiste Änderung der Energie des Systems stattfindet.

Bei der Durchrechnung aller theoretisch möglichen Reaktionsgleichungen wird bei der Reaktion

$$HgN(H_2)OHgJ = Hg + {}^1/_2\,N_2 + H_2O + HgJ$$

die größte Wärmemenge frei, die sich folgendermaßen berechnen läßt:

1. $HgN(H_2)OHgJ = Hg + {}^1/_2\,N_2 + {}^1/_2\,J_2 + H_2 + {}^1/_2\,O_2 - 14$ kcal
2. $H_2 + {}^1/_2\,O_2 = H_2O + 68{,}39$ kcal
3. $Hg + {}^1/_2\,J_2 = HgJ + 15{,}55$ kcal

$$HgN(H_2)OHgJ = Hg + {}^1/_2\,N_2 + HgJ + H_2O + 69{,}94\text{ kcal.}$$

Die Zersetzungsenergie beträgt also rund $+70$ kcal.

Schlußfolgerungen. Man wird die Frage stellen können, wie sich die gesamte Energie von 70 kcal auf die einzelnen Bildungsprodukte verteilt, und ob genügend Energie in den leuchtenden Atomen oder Molekeln vorhanden ist, um den Bedarf für die Emission zu decken. Die größte Energie erfordert die Anregung des Quecksilberatoms, nämlich 113 kcal pro Grammatom. Nun werden gemäß der Zersetzungsgleichung Stickstoffatome frei, die bei ihrer Vereinigung zu Molekülen 109 kcal an Dissoziationsenergie liefern. Diese Vereinigung gibt also fast die ganze zur Erregung des Quecksilberatoms nötige Energie: der Fehlbetrag könnte durch die Energie anderer Molekeln oder auch durch die Translationsenergie ersetzt werden. Die Dissoziationsenergie eines halben Mols Stickstoff beträgt 54,5 kcal, so daß die anderen Reaktionsprodukte noch insgesamt $70 - 54{,}5 = 15{,}5$ kcal besitzen; wie sich diese Energie auf die einzelnen in Betracht kommenden Stoffe verteilt, ist von untergeordnetem Interesse.

Die mittlere Translationsenergie der Gase bei 700° abs. berechnet sich aus $U = {}^3/_2 RT$ zu ungefähr 2 kcal; man sieht, daß dieser Betrag bei weitem nicht ausreicht, um 109 kcal zu ergänzen. Die mittlere Energie reicht also nicht aus; doch gibt es nach dem Maxwellschen Verteilungssatz immer eine Anzahl von Molekeln, die, sagen wir, zehnmal mehr Energie besitzen als der mittleren entspricht. Diese sind es, die als Lieferanten der Ergänzungsenergie für die Anregung des Quecksilberatoms in Betracht kommen.

Solche Vorstellungen von der Übergabe der Translationsenergie sind ja in neuester Zeit allgemein üblich. Aber auch der Rest von 15,5 kcal, der auf die anderen Zersetzungsprodukte zur Verteilung kommt, kann als die nötige Ergänzungsenergie dienen. Der größte Teil dieser Energie wird wohl auf das sich bildende HgJ fallen müssen, denn bei seinem Entstehen geht eine Wertigkeit des Quecksilbers verloren, was für eine Grammolekel etwa 10 kcal an Energie bedeutet, die frei wird. Also auch von diesem Standpunkt aus ist die nötige Ergänzungsenergie für das Quecksilberatom vorhanden. Gleichgültig, welche Vorstellung man auch wählen sollte, wird doch immer Dreierstoß (während der Zeit etwa 10^{-8} sec) nötig sein, um das Quecksilberatom zur Anregung zu bringen, was doch viel seltener zutreffen wird als ein einfacher Zusammenstoß zwischen zwei Molekeln. Daraus ließe es sich auch ganz ungezwungen erklären, warum das Quecksilberlinienspektrum so außerordentlich schwach ist im Vergleich zum Bandenspektrum des Quecksilberjodürs, für das Energie reichlich zur Verfügung steht.

Herrn Subassistenten R. Spodrs bin ich für seine Hilfe bei der Reindarstellung des Ausgangsstoffes zur Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Das Jodid der Millonschen Base zersetzt sich oberhalb 350° (leichter im Vakuum), wobei eine blaue Lumineszenz auftritt.

2. Das Lumineszenzspektrum besteht aus einem Linienspektrum des angeregten Quecksilberatoms mit den Übergängen $1s - 2p_1$, $1s - 2p_2$ und $1s - 2p_3$ (die Resonanzlinie konnte photographisch nicht aufgefunden werden), und aus einem Bandenspektrum des Quecksilberjodürs, mit zwei kräftigen Banden bei 4500 und 3440 Å und einigen sehr schwachen noch weiter im Ultravioletten.

3. Die Zersetzungsenergie des Jodids der Millonschen Base wurde zu etwa 70 kcal berechnet.

4. Die Zersetzungsenergie von 70 kcal ist ausreichend, um die Entstehung des Spektrums zu deuten.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

Einige korrespondenzmäßige Betrachtungen[1]).

Von **W. Lenz** in Hamburg.

(Eingegangen am 28. Mai 1924.)

Die Serien von Bandkanten lassen sich korrespondenzmäßig als Kombinationsschwingungen auffassen, die dadurch entstehen, daß das Leuchtelektron des Moleküls durch die Bewegung der Kerne periodisch gestört wird. Man kann so die in der Erfahrung vorliegenden Besonderheiten des Intensitätsverlaufs in diesen Serien erklären. Korrespondenzmäßige Betrachtungen ganz ähnlicher Art führen zu einer Erörterung der für die Behandlung der Druckverbreiterung der Spektrallinien maßgebenden Gesichtspunkte. Anhangsweise wird eine korrespondenzmäßige Erörterung des Comptoneffekts gebracht.

Zu den wenigen Fällen elementarer Strahlungsvorgänge, auf die das Korrespondenzprinzip wie mir scheint noch keine ausreichende Anwendung gefunden hat, gehört diejenige Bandenemission der Moleküle, die unter Mitwirkung des Leuchtelektrons geschieht[2]). Ein Versuch in dieser Richtung zeigt, daß ebenso wie bei der Atomstrahlung schon ein stark idealisiertes Modell genügt, um die Intensitätsverhältnisse in den beobachteten Spektren überraschend gut wiederzugeben. Die Veranlassung zur Beschäftigung mit diesem Problem bildete allerdings ein viel allgemeinerer Gesichtspunkt. Es sollten Anhaltspunkte gewonnen werden für das Verhalten periodisch gestörter Systeme. Hierzu war es zweckmäßig, von dem Molekül als abgeschlossenem, quantelbaren System auszugehen — bei dem das Leuchtelektron durch die Kernbewegung periodisch gestört wird — und die gewonnenen Ergebnisse soweit als möglich auf nicht abgeschlossene Systeme zu übertragen, bei denen das Elektron durch veränderliche äußere Einflüsse zwangsmäßig gestört wird. Einflüsse solcher Art liegen in meßbarer Größe vor in der Druckverbreiterung von Spektrallinien und es wird im folgenden versucht, diese Erscheinung in den Bereich korrespondenzmäßiger Erörterungen einzubeziehen. Auf diesem Wege dürfte Aussicht bestehen, aus den Schwierigkeiten herauszukommen, in die diejenigen Erklärungsversuche der Druckverbreiterung führen, die von der zeitlichen Veränderlichkeit der störenden Felder absehen.

Vielleicht ist es zweckmäßig, das hierbei befolgte Verfahren als eine Anwendung des Korrespondenz*gedankens* im allgemeinen zu bezeichnen gegenüber der engeren Fassung, in der das *Prinzip* ge-

---

[1]) Zum Teil vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 9. Februar 1924 in Braunschweig.

[2]) Daß T. *Heurlinger* schon derartige Überlegungen angestellt hat, geht aus ZS. f. Phys. **1**, 87, 1920 deutlich hervor.

wöhnlich verwendet wird. Dies gilt auch von der kurzen korrespondenzmäßigen Erörterung des Comptoneffekts, die den Schluß dieser Mitteilung bildet.

1. Ein vereinfachtes Modell der Bandenemission. Wir lassen den Sprung der Rotationsquantenzahl als unwichtig beiseite und betrachten nur solche Systeme von Linien, die durch gemeinsamen Sprung der Quantenzahlen des Leuchtelektrons und der Kernschwingung entstehen. Eine Linienfolge dieser Art ist bekanntlich von R. W. Wood bei der Fluoreszenz des Joddampfes beobachtet worden. Zur Beurteilung des Intensitätsverlaufs innerhalb einer solchen Folge ist die Bewegung des Leuchtelektrons in periodische Bewegungskomponenten zu zerlegen. Hierzu nehmen wir die folgende Idealisierung vor: Die Bewegung der Kerne und damit die von ihnen herrührende Störung der Frequenz des Leuchtelektrons erfolge rein harmonisch, die Bewegung des Leuchtelektrons selbst sei die eines harmonisch schwingenden Oszillators, dessen Bindung periodisch gestört wird. Sei ω_0 die ungestörte Frequenz des Leuchtelektrons und ω_k die Frequenz der Kernschwingung und bedeutet $\pm\sigma$ den maximalen Betrag, um den die quasielastische Bindung verändert wird, so gilt demnach für die Ausschwingung x des Leuchtelektrons die Gleichung:

$$\ddot{x} + \{(2\pi\omega_0)^2 + \sigma\cos 2\pi\omega_k t\}x = 0; \qquad (1)$$

ihre Lösung:

$$x = \sum_{-\infty}^{+\infty} a_p e^{2\pi i(\omega_0 + p\omega_k)t} \qquad (2)$$

stellt sich dar als die gewünschte Zerlegung in periodische Bewegungskomponenten, wobei die Koeffizienten a_p nach (1) durch:

$$(2\pi)^2\{-(\omega_0 + p\omega_k)^2 + \omega_0^2\}a_p + \frac{\sigma}{2}(a_{p-1} + a_{p+1}) = 0 \qquad (3)$$

bestimmt sind. Im Falle $p\omega_k \ll \omega_0$ geht (3) über in die bekannte Beziehung für die Besselschen Funktionen J_p verschiedener Indizes p, und man erhält:

$$a_p = A \cdot J_p\left(\frac{\lambda}{\omega_k}\right) = (-1)^p a_{-p}; \quad (2\pi)^2 \cdot \lambda = \frac{\sigma}{2\omega_0}; \quad p\omega_k \ll \omega_0. \qquad (4)$$

Für $\sigma \ll \omega_0$ entnimmt man aus (1), daß λ den Maximalwert des Betrages der Frequenzstörung darstellt, indem (1) dann geschrieben werden kann:

$$\ddot{x} + (2\pi\omega_0 + 2\pi\lambda\cos 2\pi\omega_k t)^2 x = 0. \qquad (1a)$$

Ist die Ungleichung in (4) nicht erfüllt, so können die Verhältnisse der a_p durch Verwandlung von (3) in einen Kettenbruch

gefunden werden; für das Folgende reicht indessen die Lösung (4) vollkommen aus.

Der Frequenzabstand der in (2) auftretenden Bewegungskomponenten ist gleich der Kernschwingungsfrequenz ω_k, es verdient jedoch besonders bemerkt zu werden, daß es sich dabei nicht um eine Wirkung von Oberschwingungen der Kernbewegung handelt, sondern um reine Kombinationsschwingungen, denn die Kernschwingung war ja rein harmonisch gedacht. Die Einführung eines anharmonischen Bewegungsverlaufs der Kernschwingung in unsere Betrachtungen würde zwar die Koeffizienten a_p in (2) bzw. (3) verändern in dem Maße, als die Oberschwingungen der Kernbewegung gegen die Grundschwingungen in Betracht kommen. Wir haben indessen zahlreiche Gründe, anzunehmen, daß bei den meisten der bekannten Bandenspektren dieser Einfluß gänzlich zu vernachlässigen ist. So liefert z. B. die Abweichung der Energieterme von denjenigen des harmonischen Resonators ein Maß für die Anharmonie. Zu dem in der Quantenzahl linearen Ausdruck der Energie des Planckschen Resonators tritt ein in dieser Quantenzahl quadratisches Glied hinzu. Da dieses Glied ausnahmslos klein ist gegen das lineare, so folgt, daß wir praktisch mit einem harmonischen Bewegungsverlauf rechnen können.

2. Fallunterscheidung im Hinblick auf die Erfahrung. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis des Molekülbaues scheint der Versuch wenig aussichtsvoll, die Konstanten σ und λ voraus zu berechnen oder auch nur hinreichend genau abzuschätzen. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als zu zeigen, daß die theoretisch ermittelbaren Fälle charakteristischer Intensitätsabstufung in der Erfahrung angetroffen werden. Da nach (2) die Werte a_p^2 bis auf einen gemeinsamen Faktor die Intensität der zum Quantensprung $n' - n = p$ der Quantenzahl n der Kernschwingung gehörigen Linie darstellen, so hängt nach (4) der Charakter des Intensitätsverlaufs in der Kantenfolge davon ab, ob $\lambda/\omega_k \gg 1$, > 1 oder ≤ 1 ist. Wir bemerken noch, daß die in (4) geforderte Symmetrie $a_p = a_{-p}$ nur besteht, solange $\omega_0 \gg p\,\omega_k$; daher wird man beim Vergleich mit der Erfahrung oft einen zu $p = n' - n = 0$ unsymmetrischen Verlauf beobachten.

a) $\lambda \leq \omega_k$. Die a_p^2 nehmen mit wachsendem Index ab, um so stärker, je kleiner das Argument. Im Fall $\lambda = \omega_k$ hat man unter willkürlicher Festsetzung von $a_0 = 1$ z. B. $a_1^2 = 0{,}16$, $a_2^2 = 0{,}023$, $a_3^2 = 0{,}0008$. Ein anharmonischer Charakter der Kernschwingung würde naturgemäß einen langsameren Abfall der a_p^2 zur Folge haben.

Hierher gehören nach Heurlingers[1]) Befund die meisten der hinreichend analysierten Bandenspektren, da bei ihnen der Quantensprung $|n' - n|$ nur den Wert 2 bis höchstens 3 erlangt; so z. B. die sogenannten Cyanbanden, das erste positive Bandenspektrum des Stickstoffs u. a. Im Grenzfall $\lambda \ll \omega_k$ verschwinden alle a_p bis auf a_0, d. h. wenn die Wechselwirkung zwischen Kernschwingung und Elektronenbewegung gering ist werden sehr selten Übergänge vorkommen, bei denen mit der Quantenzahl des Elektrons zugleich die der Kernschwingung springt, das Elektron wird vielmehr in den weitaus meisten Fällen so strahlen, als ob es nicht gestört wäre. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man die (ultrarote) Strahlung betrachten würde, die von den Kernen allein, d. h. ohne Mitwirkung des Elektrons ausgeht. Hier ist, wie beim Planckschen Resonator, die Linie am stärksten, die zum Sprung $\Delta n = 1$ gehört und die Intensität der Linien, die den Sprüngen $\Delta n > 1$ zugeordnet sind, hängt lediglich von dem Grade der Abweichung der Kernschwingung von der rein harmonischen ab. Hingegen kommt es bei den durch (1) beschriebenen, durch das Elektron unter Mitwirkung der Kerne hervorgerufenen Spektren wesentlich auf den Betrag λ der Störung der Elektronenfrequenz an.

b) $\lambda > \omega_k$. Der Abfall der Intensität mit wachsender Liniennummer ist jetzt weniger steil und meistens nicht mehr gleichmäßig. Z. B. erhält man für $\lambda = 3\,\omega_k$ unter willkürlicher Festsetzung von $A = 2$ für die a_p^2 die folgende Wertereihe:

$p =$	0	1	2	3	4	5	6
$a_p^2 =$	0,27	0,46	0,94	0,38	0,07	$0{,}007_4$	0,0005

An Hand der Tabellen der Besselschen Funktionen überzeugt man sich mühelos, daß der Intensitätsverlauf jetzt sehr stark von dem Wert $\lambda/\omega_k > 1$ abhängt.

Hierher gehört zweifellos die sogenannte zweite positive Gruppe des Bandenspektrums von Stickstoff. In der folgenden Tabelle sind die Banden dieses Spektrums in der von Deslandres[2]) angegebenen Weise in Serien zusammengefaßt (untereinander stehende Wellenzahlen), und hinter die Wellenzahl jeder Bande in Klammern die Intensität gesetzt, die mangels anderer Angaben aus einer bei Konen, „Das Leuchten der Gase und Dämpfe", S. 262 wiedergegebenen Reproduktion

[1]) l. c.
[2]) Deslandres, C. R. **104**, 972, 1887.

roh abgeschätzt wurde. Eine solche rohe Abschätzung genügt für unsere Zwecke durchaus, denn es wird kaum bezweifelt werden können, daß man die groben Unregelmäßigkeiten im Intensitätsverlauf selbst an einer derartigen Reproduktion klar erkennen kann. In der Tabelle bedeutet n' die Anfangs- und n die Endquantenzahl der Kernschwingung; man erkennt, daß $p = |n' - n|$ Werte bis zu 7 annimmt. Bei Deslandres sind die Serien, für die $n' = 0$ bzw. $n' = 1, \ldots, n' = 4$ ist, mit I bzw. II, ..., V bezeichnet. Nur die Serie $n' = 0$ zeigt in den in Klammern angegebenen Intensitäten einen regelmäßigen Verlauf, alle anderen weisen starke Unregelmäßigkeiten auf von demselben allgemeinen Charakter, wie sie unsere theoretischen Überlegungen verlangen.

Tabelle der zweiten positiven Bandengruppe des Stickstoffs.

n	$n' = 0$	$n' = 1$	$n' = 2$	$n' = 3$	$n' = 4$
0	29 666 (10)	31 663 (7)	33 602 (4)	35 477 (1)	—
1	27 936 (10)	29 957 (2)	31 899 (6)	33 772 (4)	35 548 (0)
2	26 287 (9)	28 283 (8)	30 223 (1)	32 095 (4)	33 871 (4)
3	24 637 (8)	26 635 (9)	28 579 (3)	30 449 (3)	32 225 (4)
4	23 024 (4)	25 012 (8)	26 959 (5)	28 834 (0)	30 608 (3)
5	21 435 —	23 425 (6)	25 371 (6)	27 244 (3)	29 025 (0)
6	19 877 —	21 868 (1)	23 808 (6)	25 684 (4)	27 466 (1)
7	—	20 339 (0)	22 279 (2)	24 152 (5)	25 931 (6)
8	—	18 837 —	20 777 —	22 652 (2)	24 428 (4)
9	—	—	19 316 —	21 179 (0)	22 958 (2)
10	—	—	—	19 736 —	21 518 —
11	—	—	—	18 325 —	20 104 —

Die in der Tabelle enthaltenen Wellenzahlen können, wie Heurlinger[1]) bemerkt hat, in die Formel $29\,666 + f(n') - (1717\,n - 14{,}15\,n^2)$ zusammengefaßt werden; dabei kann in roher Näherung gesetzt werden $f(n') = 2027\,n' - 30\,n'^2$[2]). Die Zahlen n' und n durchlaufen darin die Werte der positiven Zahlen. Der Anregungsvorgang (Geisslerröhre) erzeugt die angeregten Zustände n', von denen aus dann mit den in (4) errechneten Wahrscheinlichkeiten a_p die Übergänge $n' - n = p$ erfolgen. Eine nähere Untersuchung, ob die aus (3) zu folgernde Unsymmetrie zu $p = 0$ die beobachtete hinreichend darzustellen vermag, lohnt erst, wenn sorgfältigere Intensitätsangaben vorliegen.

c) $\lambda \gg \omega_k$. Der Intensitätsverlauf ist jetzt sehr unregelmäßig, und erst wenn der Index p der Besselschen Funktionen größer wird

[1]) l. c.

[2]) Man beachte, daß auch hier wieder das in n bzw. n' quadratische Glied klein ist gegen das lineare, d. h. daß die Schwingung praktisch als rein harmonisch angesehen werden kann.

als das Argument, nimmt der Betrag der a_p regelmäßig ab. Es sei z. B. $\lambda = 10\,\omega_k$, dann folgt mit $A = 4$:

$p =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$a_p^2 =$	0,97	0,03	1,02	$0{,}05_5$	0,77	0,88	$0{,}00_3$	0,75	1,62	1,36	0,69

$p =$	11	12	13	14	15	16
$a_p^2 =$	0,16	$0{,}06_5$	$0{,}01_3$	$0{,}002_3$	$0{,}000_8$	$0{,}000_{04}$

Bemerkenswert ist, daß die besonders schwachen Linien 1, 3 und besonders 6 unvermittelt je zwischen verhältnismäßig starken Linien liegen; es ist dies ein für den Fall $\lambda > \omega_k$ charakteristisches Verhalten.

Hierher gehören zweifellos die Fluoreszenzbanden, die R. W. Wood am Joddampf beobachtet hat. Besonders geeignet zum Vergleich ist die Serie von 28 engen Dubletts, die durch Anregung mit der grünen Hg-Linie erzielt wurden. Aus den zahlreichen veröffentlichten Reproduktionen tritt sehr eindrucksvoll derselbe Charakter von Unregelmäßigkeit im Verlauf der Intensität hervor, wie ihn das vorstehende Beispiel lieferte. Auch hier möge des leichteren Vergleichs wegen eine rohe Schätzung der aus der Reproduktion[1]) erkenntlichen Intensitäten Platz finden; mit der erregenden grünen Hg-Linie beginnend liest man etwa ab: 10, 9, 1, 9, 3, 8, 8, 2, 9, 0, 8, 3, 2, 7, 0, 7, 0, 2, 1, 0 ... Diese Gegenüberstellung scheint mir für unsere Grundannahmen durchaus beweisend zu sein. Leider liegen in solcher Reinheit keine weiteren Beobachtungen vor; bei den übrigen Spektren der Bandenfluoreszenz haben wir es, wie Wood selbst und Pringsheim nachgewiesen haben, wohl durchgehends mit Überlagerungen mehrerer Folgen von Kanten zu tun.

Zum näheren Vergleich von Theorie und Erfahrung wäre einerseits erforderlich eine genauere Kenntnis der wirklichen Intensitätsverhältnisse, als sie sich aus den vorliegenden Reproduktionen entnehmen lassen, und andererseits wäre es erforderlich, von (3) statt von (4) bei der Berechnung der Intensitäten auszugehen und schließlich den anharmonischen Charakter der Bindung der Kerne zu berücksichtigen. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man dazu neigen, den anharmonischen Charakter der Kernschwingung in erster Linie für die Intensitätsabstufung innerhalb einer Kantenfolge verantwortlich zu machen. Ein Überschlag lehrt aber sogleich, daß schon zur Erzielung der unter b) erörterten Abstufungen ein Grad der Anharmonie erforderlich wäre, bei dem in der Energieformel das in der Quantenzahl quadratische Glied stark überwiegen müßte. Ein solches Ver-

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 24; Plate XVI u. S. 673, 1912.

halten der Terme liegt aber nicht einmal im Falle c), geschweige denn in b) vor.

Im ganzen genommen dürfte man daher kaum fehlgehen, in den Betrachtungen des § 1 den Kern der Erklärung des Intensitätsverhaltens der Kantenfolgen zu erblicken.

3. Modellmäßige Ergänzung. In dem obigen vereinfachten Modell ist das Kräftespiel der Wechselwirkung zwischen den Kernen und dem Leuchtelektron ganz außer Betracht gelassen. Um diese dynamischen Verhältnisse übersehen zu können und zugleich den Nachweis zu erbringen, daß bei einem abgeschlossenen mechanischen System ein Schwingungszustand, wie der in (1) angenommene, möglich ist, betrachten wir den Bewegungsverlauf am Wasserstoffmolekülion. Da es für unsere Zwecke durchaus genügt, die Bewegung des Elektrons in irgend einer möglichen Bahn, also auch einer instabilen, zu studieren, so wählen wir ein Modell des H_2^+-Moleküls, bei dem das Elektron in einem Kreis um die Verbindungslinie der Kerne läuft und die schnellen, in der Umlaufsfrequenz des Elektrons erfolgenden Störungen der Kernbewegung vernachlässigt werden. Wie man weiß, können die Kerne bei kleiner Ausschwingung in Richtung ihrer Verbindungslinie harmonische Schwingungen ausführen, wobei einer adiabatischen, d. h. während vieler Umläufe des Elektrons erfolgenden Veränderung des Kernabstandes $2d$ um $2\delta d$ eine dieser proportionale Änderung δr des Radius r der Elektronenbahn entspricht. Der Radius der Elektronenbahn wird also eine mit der Frequenz ω_k der Kernschwingung erfolgende periodische Störung erfahren. Da bei dem skizzierten Bewegungsvorgang das Impulsmoment um die Verbindungslinie der Kerne, also $r^2\omega$ konstant bleibt, wenn ω die Umlaufsfrequenz des Elektrons bedeutet, so ist jederzeit $2\delta r : r = \delta\omega : \omega$, d. h. die Umlaufsfrequenz des Elektrons erfährt ebenfalls periodische Störungen. Bezeichnen ω_0 und r_0 die Werte von ω und r im Falle der Kernruhe, so hat man also, wenn wieder λ den Maximalbetrag der Frequenzstörung bedeutet und die Bewegungsphase geeignet gewählt wird:

$$\omega = \omega_0 - \lambda \sin \omega_k t; \quad r = r_0\left(1 + \frac{\lambda}{2\omega_0} \cos \omega_k t\right). \tag{5}$$

Der Winkel, den das Elektron mit einer festen, zur Kernverbindung senkrechten x-Richtung bildet, sei φ; dann ist $\omega = \dot{\varphi}$, und indem φ durch Integration aus (5) entnommen wird, erhält man für die x-Koordinate:

$$x = r\cos\varphi = r\cos\left(\omega_0 t + \frac{\lambda}{\omega^k} \cos \omega_k t\right). \tag{6}$$

Hierin ist zwar noch r wegen (5) veränderlich, doch überzeugt man sich leicht, daß diese Schwankung für das Folgende belanglos ist, sofern nur $\omega_0 \gg \omega_k$. Dann liefert aber die Auflösung von (6) in periodische Bewegungskomponenten gerade die Entwicklung (2) mit den Koeffizienten (4), wobei $A = r_0$ zu setzen ist. Der Nachweis der dynamischen Möglichkeit des Schwingungszustandes (1) bei einem abgeschlossenen System kann damit als erbracht gelten.

4. Veränderlich gestörte Systeme. Wir heben nochmals hervor, daß die Eigenschaften des Molekülspektrums dargestellt werden konnten durch diejenigen eines zwangsläufig gestörten Resonators, und zwar nicht nur hinsichtlich der Intensität, sondern, wie hier bemerkt zu werden verdient, in großen Zügen auch hinsichtlich der Lage der Linien im Spektrum. Dies gibt Anlaß zur Vermutung, daß man ein qualitativ richtiges Bild der Emission eines zwangsläufig und zeitlich veränderlich gestörten Systems erhalten wird, wenn man auch jetzt noch so rechnet, als ob die Störung und die ihr entsprechende Emission den Gesetzen der klassischen Physik gehorche. Wir wenden dieses Verfahren im folgenden durchgehends an und sind uns dabei bewußt, daß es um so weniger Vertrauen verdient, je weiter wir uns von dem Gültigkeitsbereich der klassischen Mechanik, d. h. der adiabatisch erfolgenden Beeinflussung des Systems entfernen.

Wir erläutern das Verfahren an folgendem einfachen Beispiel: Ein H-Atom befinde sich in einem starken zeitlich konstanten elektrischen Feld E_0, das der Keplerbewegung eine Störung mit der säkularen Frequenz ω_0 aufpräge und so die Aufspaltung in die Starkeffektkomponenten verursache. Mit diesem Felde gleichgerichtet werde ein veränderliches Feld $\mathfrak{E}_s = E_s \cos \omega_s t$ angelegt, vermöge dessen die säkulare Frequenz übergeht in $\omega = \omega_0 + \lambda \cos 2\pi \omega_s t$, worin ersichtlich $\lambda = \omega_0 E_s / E_0$. Es gelten also die früheren Betrachtungen, und jede Starkeffektkomponente erscheint in eine Folge von Linien mit dem Frequenzabstand ω_s aufgespalten, deren Intensitätsabstufung von dem Werte λ / ω_s abhängt. Bestände das Störfeld in dem elektrischen Feld einer Lichtwelle, so wäre E_s und damit λ im allgemeinen sehr klein, ω_s dagegen sehr beträchtlich gegen ω_0, so daß die Intensität der Kombinationsschwingungen verschwindend klein wird; es bliebe in Übereinstimmung mit der Erfahrung nur die ungestörte ursprüngliche Linie bestehen. Auch im Bereich der Kondensatorschwingungen ist wenig Hoffnung auf die Herstellung solcher Bedingungen, bei denen ein Effekt erwartet werden könnte, d. h. λ / ω_s von der Größenordnung 1 wird.

Wir begnügen uns mit der Angabe des zu erwartenden Spektrums und der Behauptung, daß Quantenprozesse existieren, die ein solches Spektrum bedingen, ohne auf die heikle Frage nach den Zuständen des gestörten und störenden Systems einzugehen, die zu den Quantenprozessen Veranlassung geben.

Im Hinblick auf die Anwendung unseres Verfahrens auf die Druckverbreiterung der Spektrallinien erörtern wir noch die Verhältnisse, wie sie an einem stark anharmonisch gestörten Oszillator vorliegen. Die Störung geschehe so, daß der Oszillator während eines Zeitabschnitts τ_1 mit der Frequenz ω_1 und während des darauf folgenden Zeitabschnitts τ_2 mit der Frequenz ω_2 schwinge, dann wieder mit ω_1 usf., so daß ein mit $\omega_s = 1\,(\tau_1 + \tau_2)$ periodischer Störungsvorgang vorliegt. Der Übergang von ω_1 nach ω_2 und umgekehrt geschehe zwar schnell gegen τ_1 und τ_2, aber doch angenähert adiabatisch, so daß die Energie des Resonators mit der Frequenz zwangsläufig verbunden ist.

Die Bewegung des Oszillators läßt sich wieder wie in (2) in eine Folge von periodischen Bewegungskomponenten vom Frequenzabstand ω_s zerlegen, aber die Amplituden dieser Komponenten lassen sich nicht mehr in der früheren Weise finden. Die Emission besteht in einer unendlichen Folge von abgehackten Wellenzügen von der Dauer τ_1 und Frequenz ω_1 bzw. τ_2 und ω_2. Sofern nun $\omega_2 - \omega_1 \gg \omega_s$, ergibt die spektrale Zerlegung dieser Wellenzüge eine Intensitätsverteilung, die sich um ω_1 und ω_2 als Maxima gruppiert, jedoch so, daß die Verteilung um ω_1 ganz unabhängig ist von der Lage von ω_2 und umgekehrt und nur abhängt von der Länge τ_1 der Wellenzüge. Wir gewinnen daraus die für das Folgende wichtige Einsicht, daß im Gegensatz zu dem zuerst behandelten Fall periodische Störungsvorgänge von einfacher Struktur denkbar sind, bei denen die Intensitätsabstufung innerhalb der entstehenden Linienfolgen nicht abhängt von dem Betrag der Frequenzstörung, sondern allein von der Periode bzw. dem Verlauf der zeitlichen Veränderlichkeit der Störung.

5. Bemerkungen über die Druckverbreiterung der Spektrallinien. Die Wirkung der Nachbarmoleküle aufeinander ist von doppelter Art. Einerseits werden sie ihre Frequenzen vermöge des homogenen oder des inhomogenen Starkeffekts ihrer elektrischen Außenfelder beeinflussen. Dieser Vorgang ist von der Art wie die oben behandelten Fälle. Wesentlich ist dabei, daß die Energie der angeregten Atome selbst bei beträchtlicher Frequenzstörung fast restlos ausgestrahlt wird; denn die aufgenommene bzw. abgegebene Energie der Wechselwirkung verhält sich zur Gesamt-

energie etwa wie die Linienbreite $\Delta\nu$ zur Frequenz ν der emittierten Strahlung bzw. wie $h.\Delta\nu$ zu $h\nu$. Andererseits aber wirken die Moleküle durch sogenannte Stöße zweiter Art aufeinander, bei denen Anregungsenergie unmittelbar in Translationsenergie verwandelt wird. Solche Vorgänge bedingen wahre Absorption, d. h. Vernichtung von Strahlungsenergie. Wir behaupten, daß ihr Einfluß auf die Linienbreite korrespondenzmäßig durch die Lorentzsche Theorie der Druckverbreiterung dargestellt wird, die bekanntlich annimmt, daß beim Zusammenstoß die gesamte Schwingungsenergie eines Oszillators in Wärme übergeht.

Wir betrachten zunächst die zweite Art der Wirkung. Man kann für die Lorentzsche Theorie korrespondenzmäßig die folgende Entsprechung aufstellen: Im Quantenfall geschieht ein gewisser Prozentsatz aller Quantenübergänge unter Strahlungsemission, der Rest strahlungslos unter Abgabe der gesamten Energie an das stoßende Molekül; im klassischen Fall strahlen die in Schwingung versetzten Oszillatoren ihre Energie nicht völlig aus, sondern geben den Rest an das stoßende Molekül ab. Die Menge der zerstreuten und der in Wärme verwandelten Energie ist in beiden Fällen als die gleiche zu denken, was sich durch passende Wahl des Molekülduchmessers erreichen läßt, bei dem nach Lorentz die Begegnung als Zusammenstoß anzusehen ist. Im klassischen Fall können wir zudem die verbreiternde Wirkung der Stöße ermitteln, die dadurch entsteht, daß die Wellenzüge infolge der Zusammenstöße abgehackt werden. Es entsteht nach Lorentz eine Verbreiterung, die dem Druck direkt proportional geht[1]). Korrespondenzmäßig muß man

[1]) Der Umstand, daß wir hier nur von irgendwie angeregten Atomen und Oszillatoren sprechen und daher die Phasenbeziehungen außer acht lassen können, die eine anregende Welle mit sich bringt, bedingt ein etwas anderes Rechenverfahren als bei Lorentz. Sieht man von der Strahlungsdämpfung ab, so hat man es mit Wellenzügen von der Form $\cos\omega_0 t$ zu tun, die etwa jeweils von $-\tau$ bis $+\tau$ laufen mögen. Die spektrale Zerlegung mittels des Fourierschen Integrals liefert für die Nachbarschaft von ω_0 eine zu $\sin(\omega_0-\omega)\tau/(\omega_0-\omega)$ proportionale Amplitude der in ω periodischen Spektralkomponente. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Zeit 2τ zwischen zwei Zusammenstößen zwischen 2τ und $2\tau+d\tau$ liegt, kann proportional zu $e^{-\tau/\tau_0}$ gesetzt werden, wenn $2\tau_0$ den mittleren zeitlichen Abstand zwischen zwei Zusammenstößen bedeutet. Die Summation über alle möglichen τ-Werte liefert dann eine zu

$$\int_0^\infty \frac{\sin(\omega_0-\omega)\tau}{\omega_0-\omega}\, e^{-\tau/\tau_0}\, d\tau = \frac{1}{(\omega_0-\omega)^2+1/\tau_0^2}$$

proportionale Amplitude der in ω periodischen Spektralkomponente, d. h. eine zu $1/\tau_0$ proportionale Halbwertsbreite. Dies bedeutet aber Proportionalität der Linienbreite mit dem Druck.

dann schließen, daß auch im Quantenfall eine verbreiternde Wirkung derselben Art eintritt. Entsprechend unserem oben charakterisierten Standpunkt begnügen wir uns mit der Aufstellung dieser Forderung und lassen die Frage nach den näheren Gründen dieser Quantenwirkung beiseite [1]).

In den Experimenten Füchtbauers und seiner Mitarbeiter sind so hohe Drucke des verbreiternden Gases gewählt, daß die als Strahlung zerstreute Energie gegen die absorbierte, d. h. in Wärme übergegangene verschwindet. Wir haben es also wesentlich mit einer Wirkung zweiter Art zu tun und daher die Lorentzsche Theorie anzuwenden.

Sicherlich ist jederzeit auch eine Wirkung erster Art vorhanden. Die Theorie dieser Wirkung ist bekanntlich von Debye und Holtsmark entwickelt worden für Atome, die einen der Feldstärke proportionalen (homogenen) Starkeffekt zeigen und überschlagsmäßig von O. Stern auf den Fall des Starkeffekts durch inhomogene Felder erweitert worden. Die Moleküle des verbreiternden Gases werden dabei als elektrische Dipole oder Quadrupole usw. angesehen und die mittlere, an irgend einem Ort herrschende elektrische Kraft und deren Schwankungen um den Mittelwert berechnet. Um die verbreiternde Wirkung zu ermitteln, wird stillschweigend angenommen, daß die gemittelte elektrische Kraft so wirkt wie ein statisches Feld von gleicher Stärke. Gegen dieses Berechnungsverfahren müssen wir nun auf Grund unserer obigen Betrachtungen Einwendungen erheben. Wir zeigen, daß es Fälle gibt, in denen bei klassischer Rechnungsweise die zeitliche Veränderlichkeit der Störfelder ausschlaggebend ist.

Man nehme an, die frequenzstörende Wirkung zweier Moleküle aufeinander sei Null, solange die Moleküle einen gewissen Mindestabstand nicht unterschreiten, dann aber werde die Störung der Frequenz sogleich beträchtlich [2]). Die Emission erfolgt daher auf dem Wege zwischen zwei so definierten Zusammenstößen gänzlich ungestört, für die kurze Zeit des Zusammenstoßes dagegen auf einer wesentlich verschiedenen Wellenlänge. Offenbar kann die spektral

[1]) Hierzu kann verwiesen werden auf die inzwischen erschienene Arbeit von Bohr, Kramers und Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.

[2]) Man überzeugt sich leicht, daß z. B. bei Quadrupolmomenten des verbreiternden Gases, etwa H_2, wo das elektrische Potential ungefähr $6 \cdot 10^{-26}/r^4$ gesetzt werden kann, der Starkeffekt des H-Atoms in der Balmerserie bei Vorbeigängen im Abstand $< 5 \cdot 10^{-7}$ cm vom gestörten Atom ganz den hier vorausgesetzten Charakter zeigt, falls der Druck die Größenordnung 1 cm nicht übersteigt.

stark verwaschene Emission während der kurzen Störungswirkung vernachlässigt werden. Es bleibt dann als Emission die einer Schar abgehackter Wellenzüge von der Frequenz der ungestörten Linie, deren Länge durch die Intervalle zwischen je zwei Zusammenstößen bestimmt ist und deren Phasen keine Beziehung mehr zueinander besitzen. Dies aber ist der gleiche Emissionsvorgang wie in der Lorentzschen Theorie und ergibt daher eine dem Druck proportionale Linienverbreiterung, ganz unabhängig davon, wie das Kraftgesetz lautet, das während der kurzen Störungsperiode herrscht. Auf Grund des Berechnungsverfahrens, bei dem der Starkeffekt des mittleren in ein statisches verwandelten Kraftfelds für die Verbreiterung verantwortlich gemacht wird, hinge dagegen das Ergebnis wesentlich von den Annahmen über dieses Kraftfeld ab.

Es soll hier nicht auf die verwickelten Abschätzungen eingegangen werden, auf die eine nähere Erörterung der Verhältnisse an einem wirklichen Dipol- usw. Gas führt, vielmehr wollen wir uns darauf beschränken, festzustellen, daß es zur Berechnung der Druckverbreiterung durch Starkeffekt, solange noch keine exakte Quantentheorie veränderlich gestörter Systeme existiert, grundsätzlich unerläßlich ist, in klassischer Weise die Wirkung der veränderlichen Störfelder auf das leuchtende Atom zu berechnen und die spektrale Verteilung der Emission eines solchen Atoms aufzusuchen.

6. Zum Comptoneffekt. Um den Comptoneffekt korrespondenzmäßig voll zu verstehen genügt die Bemerkung, daß bei klassischer Betrachtungsweise von der Strahlung auf ein freies Elektron vermittelst des Strahlungsdrucks ebensoviel Impuls übertragen wird, wie die gerichtete Strahlung durch Zerstreuung am Elektron verliert. Infolgedessen erfährt das Elektron eine dauernde Geschwindigkeitsvermehrung in Richtung der Strahlung und bewirkt damit eine Dopplerverschiebung der zerstreuten Strahlung. Diesem klassischen Vorgang entspricht ein quantenhafter Impulsübergang an das Elektron von folgender Art: erst nach Verlauf einer Zeit, in der bei klassischer Beurteilung ein Energiebetrag von der Größenordnung $h\nu$ zerstreut ist, besteht für ein bestimmtes Elektron eine merkliche Wahrscheinlichkeit des Impulsübergangs in beträchtlichem Schlag; der im Mittel bei vielen Elektronen, die während dieser Zeit beobachtet wurden, übergegangene Impuls ist von derselben Richtung und etwa demselben Betrag wie im klassischen Fall, indem die zur Richtung der auffallenden Strahlung senkrechten Impulskomponenten in der Summe einander aufheben. Nach Verlauf der genannten Zeit ist der Impuls im klassischen Fall ersichtlich auf die Größenordnung $h\nu/c$ und

daher die Geschwindigkeit auf diejenige von $h\nu/mc$ angewachsen, so daß der Größenordnung nach derselbe Dopplereffekt vorliegt wie im Quantenfall. Man kann also im Einklang mit der Korrespondenzforderung sagen, daß im Quantenfall innerhalb der genannten Zeit in großen Zügen auf eine große Zahl von Elektronen dieselbe Wirkung ausgeübt wird wie im klassischen Fall.

Obwohl der Unterschied dieser Auffassung gegen die von Compton gegebene nur verhältnismäßig geringfügig ist, schien er mir im Zusammenhang unserer Korrespondenzbetrachtungen immerhin wesentlich genug, um ihn vorzubringen. Insbesondere ist bemerkenswert, daß es zur hinreichenden Erfüllung der Korrespondenzforderung nicht genügt, an Stelle der vorstehenden Betrachtung die auf viele Elektronen ausgeübte Wirkung während einer sehr kurzen Zeit im klassischen und Quantenfall einander gegenüberzustellen; man erhielte so zwar grundsätzlich klassisch einen Dopplereffekt, jedoch von viel zu geringem Betrage.

Zur Frage nach der Ionisierungsspannung positiver Ionen.

Von **J. Franck** in Göttingen.

(Eingegangen am 4. Juni 1924.)

Berechnungen der Ionisierungsspannung positiver Ionen, die sich auf der Gültigkeit von Impuls- und Energiesatz aufbauen, ergeben, daß positive Atomionen Atomsorten der gleichen Gasart bei geeigneten Zusammenstößen ionisieren können, wenn ihre kinetische Energie mindestens das eineinhalbfache der Ionisierungsarbeit beträgt. Ein solcher Prozeß kann jedoch nur äußerst selten stattfinden. Bei Zusammenstößen von Atomionen mit Atomen einer anderen Gasart kann außer der kinetischen Energie die Differenz der Ionisierungsarbeiten der stoßenden und gestoßenen Atome zur Ionisation verwandt werden. Aus diesen Resultaten werden einige Folgerungen gezogen.

Im Gegensatz zur weitgehenden Sicherheit der experimentellen und theoretischen Ergebnisse über die Ionisierungsspannung der Elektronen in verschiedenen Gasen steht die geringe Kenntnis, die wir über die Mindestspannung haben, die positive Ionen durchlaufen haben müssen, um durch Stoß ionisieren zu können. Die indirekten Schlüsse, die aus Untersuchungen über verschiedene Gasentladungsformen gezogen wurden, zeigten nur, daß positive, langsame Ionen schlechte Ionisatoren sind, verglichen mit den Elektronen; und auch die direkten Untersuchungen über Kanalstrahlen ergaben für die zur Ionisation notwendige Mindestenergie wenig Bestimmtes. Darüber hinaus sind die Untersuchungen zu nennen, die speziell zur Lösung dieser Frage angestellt wurden. Sie zeigten, daß positive Ionen, die von einem glühenden Draht ausgesandt wurden [1]) bzw. diejenigen, die aus einer Gasentladungsstrecke stammten [2]), noch bei durchlaufenen Spannungen von 5 bis 6 Volt Lichtanregung bzw. Ionisation in Gasen hervorrufen konnten, in denen Elektronen erst beim doppelten Wert diesen Effekt ergeben. Eine scharfe Grenze wurde im Gegensatz zum Verhalten der Elektronen überhaupt nicht gefunden. Bei einer früheren Gelegenheit wies der Verf. darauf hin [3]), daß dieses merkwürdige Resultat offenbar damit zusammenhängt, daß mit einem Gemisch verschiedenartiger Ionen gearbeitet wurde. Ein Ion, das aus einem Atom hoher Ionisierungsspannung stammt, vermag beim Zusammenstoß mit einem Atom niederer Ionisierungsspannung nicht nur den nach dem Impulssatz zulässigen Anteil der kinetischen Energie, sondern auch einen Teil seiner potentiellen Energie auf ein Elektron des getroffenen Atoms, zur Ionisation zu verwenden. Weiter unten sollen derartige Beispiele etwas näher diskutiert werden.

---

[1]) E. v. Bahr u. J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 57, 1914; Pawlow, Proc. Roy. Soc. (A) **90**, 348, 1914; Scharf, Göttinger Dissertation, 1921.

[2]) Dempster, Proc. Amer. Nat. Ac. **2**, 374, 1916.

[3]) J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 29, 1922; Dissertation Scharf, l. c.

Es lag nahe, eindeutigere Resultate zu erwarten, wenn man Ionen einer bestimmten Ionensorte mit Atomen der gleichen Art, z. B. Hg-Ionen mit Hg-Atomen zusammenstoßen läßt. Eine nähere Überlegung zeigt, daß man für solche Fälle zwar eine untere Grenze der kinetischen Energie berechnen kann, daß sie sich aber in den entsprechenden Stromspannungskurven nicht als scharfe Grenze markieren wird, da der entsprechende Prozeß nur äußerst selten stattfinden kann. Im folgenden sollen diese elementaren Überlegungen ausgeführt werden, da sie anscheinend noch nirgendwo berücksichtigt sind, obgleich sie auch mit den Resultaten neuerer Untersuchungen, über den Zusammenstoß positiver Ionen mit den Atomen der gleichen [1]) Gassorte in Übereinstimmung zu sein scheinen.

Wir haben zu unterscheiden zwischen Ionisierungen, die in einem einzigen Stoßakt zwischen Ion und Atom erfolgen, und solchen, bei denen der Reihe nach mehr als zwei Stoßpartner beteiligt sind. Wir betrachten in beiden Fällen vorläufig nur solche Zusammenstöße, bei denen die Ionen mit den Atomen ihrer eigenen Gassorte zusammentreffen. Für den ersteren Fall muß dann ein Ion, um durch Stoß ionisieren zu können, mindestens die kinetische Energie besitzen:

$$^1/_2\, m v^2 = 2\,(J + P). \qquad (1)$$

In der Gleichung bedeutet J die Ionisierungsarbeit, die am Atom geleistet wird, und P die potentielle Energie, die das stoßende und das durch Stoß neu erzeugte Ion aufeinander haben. Bei einer großen Zahl von Atomsorten ist J aus der Konvergenzfrequenz der Absorptionsserie bzw. aus Elektronenstoßversuchen bekannt. In vielen Fällen läßt sich auch die Größe von P angeben. P ist in erster Näherung gleich der potentiellen Energie, die zwei mit der positiven Elementarladung geladene Massenpunkte, die sich im Abstande R voneinander befinden, aufeinander haben. R ist dabei gleich der Summe der Radien Atom und Ion. Genauer ist P zu berechnen, wenn man berücksichtigt, daß die beiden Ionen sich gegenseitig polarisieren. Die Polarisation läßt sich wiederum bei den Atomen berechnen, bei denen sie sich nach Bohr aus den d- und f-Termen des Bogenspektrums der betreffenden Elemente entnehmen läßt. Wegen Einzelheiten einer solchen Rechnung sei auf die neue Arbeit von Born und Heisenberg [2]) hingewiesen. Die der Gleichung (1) zugrunde liegende Behauptung ist die, daß der ionisierende Elektronensprung am gestoßenen Atom so schnell erfolgt, daß die schweren Massen der Ionen während der Sprungzeit ihre Lage nicht ändern.

[1]) Tate, Phys. Rev. **23**, 293, 1924.
[2]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

Ferner ist vorausgesetzt, daß das getroffene Atom vor dem Stoß ruht und zentral getroffen wird. Um die Größenordnung der für diesen Ionisationsprozeß nötigen Spannungen anzugeben, ist das Resultat der Rechnung für einige Alkalimetalle in folgender Tabelle zusammengestellt:

Atomsorte	J in Volt	P in Volt	$2(J+P)$
Li	5,37	6,3	23,3 Volt
Na	5,1	5,6	21,4 „
K	4,3	4,5	17,6 „
Cs	3,9	3,7	15,2 „

man sieht, daß sich etwa der dreifache Betrag der reinen Ionisierungsarbeit ergibt.

Die so berechnete Grenze stellt aber nicht die kleinste Energie dar, bei der durch den Stoß positiver Ionen ionisiert werden kann. Wir möchten auch nicht vermuten, daß der angegebene Wert bei den üblichen Untersuchungsmethoden in den Stromspannungskurven sich deutlich markieren wird, da streng zentrale Stöße eine geringe Häufigkeit besitzen.

Ionisation bei kleineren kinetischen Energien als die oben berechnete können stattfinden, wenn das Ion nicht durch einen Stoß ionisiert, sondern wenn es seine Energie einem zweiten Atom übermittelt, das seinerseits den ionisierenden Zusammenstoß ausführt, z. B. genügt

$$^1/_2 m v^2 = 2J, \qquad (2)$$

wenn als erster Akt ein Ion in einem Zentralstoß elastisch mit einem Atom zusammentrifft. Dann erhält das Atom die Energie $2J$ als kinetische Energie. Dieses Atom vermag dann im günstigsten Fall durch einen zweiten zentralen Stoß ein Atom oder sich selbst zu ionisieren, wozu der Betrag J zur Verfügung steht, während das Gebilde Ion–Atom mit dem Rest $^1/_2 m v^2 = J$ weiterfliegt. Streng genommen hat man hier wieder die gegenseitige Polarisation des Atoms und des Ions zu berücksichtigen, jedoch fällt dieser Betrag wohl kaum ins Gewicht. Daß Anregung von Quantensprüngen, also auch Ionisation bei Zusammenstößen von Atomen untereinander stattfinden kann, bei denen die Relativenergie $\geq h\nu$ ist, halten wir für bewiesen, da es aus Untersuchungen über Temperaturanregung von Spektren sowie über thermische Ionisation und Stößen zweiter Art hervorgeht.

Auch die eben berechnete Grenze ist unterschreitbar; auch sie wird sich nicht hervorheben wegen der Seltenheit, die schon in der Aufeinanderfolge zweier zentraler Stöße gelegen ist. Man kommt mit noch kleineren Spannungen aus, wenn der Stoß des Ions auf das Atom mit einer Energie erfolgt, die nur genügt, um das Atom anzuregen. Nennen wir die Anregungsenergie A, so kann ein Ion,

dessen kinetische Energie $^1/_2 mv^2 = 2A$ ist, die Anregung hervorrufen. Das getroffene Atom fliegt dann weiter mit einer inneren Energie $1A$ und einer kinetischen Energie $^1/_2 A$. Von dieser Energie vermag es beim Zusammenstoß mit einem weiteren Atom gleicher Masse maximal $1^1/_4 A$ zur Ionisierung zu verwenden. Wir erhalten also eine Ionisationsmöglichkeit, wenn $1^1/_4 A \geqq J$ ist, d. h. die kinetische Energie des Ions muß mindestens betragen

$$^1/_2 mv^2 = 1^3/_4 J. \qquad (3)$$

Theoretisch kann man durch Verlängerung der Stoßkette mit immer abnehmender Wahrscheinlichkeit, bis zu einer Grenze von etwa $1^1/_2 J$ kommen, wenn das Atom gerade passende Anregungsstufen besitzt. Die Wahrscheinlichkeit, mit dieser durchlaufenen Spannung von $1^1/_2 J$ zu ionisieren, ist aber so gering, daß man einen merklichen Effekt erst bei einer solchen Ionendichte erhalten kann, bei der man schon wieder mit mehreren Stößen hintereinander, die über Anregung zur Ionisation führen (Ionisation in Stufen), zu rechnen hat. Naturgemäß kommt man dann mit noch kleineren Energien aus. Auch besteht in gewissen Fällen die Möglichkeit der chemischen Reaktion zwischen Atom und Ion, die noch eine weitere Energiequelle für den Ionisationsprozeß ergeben kann.

Einige Worte mögen genügen, über Ionisation beim Zusammenstoß von Ionen höherer Ionisierungsarbeit mit leicht ionisierbaren Atomen, da hierauf schon bei einer früheren Gelegenheit hingewiesen wurde [1]). Hier kann der Fall vorkommen, daß bei solchen Zusammenstößen ionisiert wird, bei denen die kinetische Energie des stoßenden Ions vernachlässigbar klein ist. Als Beispiel erwähnen wir Zusammenstöße von Quecksilberionen mit Alkaliatomen, etwa Cäsium. Beim Zusammenstoß des Hg-Ions mit dem Cäsiumatom kann diesem das Elektron entrissen werden und das Quecksilberatom im angeregten Zustande, z. B. im $2p_2$-Zustande weiterfliegen. Diese Möglichkeit ergibt sich aus der Ionisierungsarbeit des Cäsiumatoms, die 3,5 Volt beträgt und der Energie, die frei wird, wenn das Hg-Ion ein Elektron auf der $2p_2$-Bahn bindet; diese beträgt 5,4 Volt. Die Energiedifferenz zwischen 5,4 und 3,5 Volt wird als Translationsenergie der beiden Stoßpartner in Erscheinung treten. Das angeregte Hg-Atom kann sowohl durch Ausstrahlung, als auch durch einen Stoß zweiter Art ein weiteres Cäsiumatom ionisieren, da es hierzu einen Energiebetrag von 4,9 Volt beim Übergang in seinen Normalzustand zur Verfügung hat. Auf diese Weise erhalten wir statt eines Hg-Ions

[1]) J. Franck, loc. cit.

zwei Cäsiumionen [1]). Auf die Fälle, in denen kinetische Energie und die Differenz der Ionisierungsarbeiten der zusammenstoßenden Gebilde gemeinschaftlich zur Ionisation oder Anregung verwandt werden kann, braucht nur hingewiesen zu werden. Der experimentelle Nachweis ähnlicher Stoßprozesse wird durch Beobachtung geeigneter spektraler Anregung gerade zurzeit von uns im Institut geführt.

Ganz analog zu den erwähnten Prozessen sind die Zusammenstöße von Ionen mit Metallelektroden. Holst und Osterhuis [2]) haben neuerdings für diesen Fall besonders deutlich betont, daß die Energiedifferenz der Ionisierungsarbeit am isolierten Atom und der Abspaltungsarbeit eines Elektrons vom festen Metall zum Freimachen weiterer Elektronen an der Kathode einer Entladungsbahn dienen kann, was nach ihnen für das Einsetzen einer selbständigen Entladung von großer Wichtigkeit ist.

Schließlich mag bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, daß auch die Erscheinung des sogenannten Pseudohochvakuums in ganz reinen Edelgasen, sowie ihre Beseitigung durch minimale Mengen von Verunreinigungen sich durch die Differenz der Ionisierungsarbeit des Edelgases und der Verunreinigung erklärt. Zum Entstehen der Entladung gehört nach Townsend erstens die bekannte Vermehrung der Ionen durch Elektronenstoß, zweitens aber die Nachbildung einer Zahl von Elektronen in der Nähe der Kathode durch den Stoß positiver Ionen. In extrem reinem Edelgas von einigen Millimetern Druck ist der erste Prozeß sehr gut gewährleistet, es scheint aber an der Nachfuhr genügender Mengen von Elektronen in der Nähe der Kathode zu fehlen. Diese entsteht jedoch schon dann, wenn angeregte Edelgasatome mit Verunreinigungen kleiner Ionisierungsspannung zusammenstoßen, sobald die Anregungsenergie des Edelgases die Ionisierungsenergie der Verunreinigung übersteigt. Hinzu kommt dann die Wirkung der Stöße positiver Edelgasionen auf die Moleküle des leichter ionisierbaren verunreinigenden Gases in der oben angegebenen Weise.

Zum Schluß muß betont werden, daß die skizzierten Prozesse der Ionisation und Umladung nur für den Stoß langsam bewegter Ionen gelten, während bei den schnellen Kanalstrahlen noch mehr bei den α-Strahlen [3]) die einfachen Stoßgesetze [4]) naturgemäß versagen.

Göttingen, II. Phys. Inst., Ende Mai 1924.

---

[1]) Bei früheren Untersuchungen über Ionenbeweglichkeit (siehe Lenard, Wellisch und J. Franck und L. Meitner, Schönborn, nähere Literaturangaben siehe z. B. bei Schönborn, ZS. f. Phys. 4, 118, 1921), spielte die Frage nach der Wanderung der positiven Ladung von einem Ion auf ein anderes eine Rolle. Man sieht, daß ein solcher Fall in besonderen Gasgemischen vorkommen kann, jedoch nicht in denjenigen, die damals untersucht wurden. — [2]) Holst und Osterhuis, Phil. Mag. **46**, 1117, 1923. — [3]) W. Wien, Kanalstrahlen. 2. Aufl., 1923. — [4]) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913.

Über die Kristallstruktur des Graphits.

Von **O. Hassel** und **H. Mark** in Berlin-Dahlem.

I. Mitteilung.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.)

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1924.)

Einleitung: Die erste Angabe über die Struktur des Graphits findet sich bei P. P. Ewald[1]), welcher aus einer Laue-Aufnahme auf einen hexagonalen Elementarkörper mit dem Achsenverhältnis 1,633 schloß.

Die nächste Bestimmung stammt von Debye und Scherrer[2]), die auf Grund eines Debye-Scherrer-Diagramms mit Kupferstrahlung zum Ergebnis kamen, daß Graphit (es wurde Flinzgraphit und Ceylongraphit untersucht) trigonal kristallisiert und im rhomboedrischen Elementarkörper mit der Kantenlänge 4,69 Å 12 C-Atome enthält; über den Rhomboederwinkel ist an dieser Stelle nichts angegeben.

In einer zweiten ausführlichen Arbeit[3]) über dieses Thema haben dieselben Autoren vier verschiedene Graphitpräparate mit Kupferstrahlung nach der Pulvermethode untersucht und gefunden, daß alle vier Präparate identische Diagramme ergaben, in welchen etwa 25 unabhängige Linien vermessen werden konnten, die auf einen rhomboedrischen Elementarkörper mit $r = 4{,}48$ Å und $\alpha = 68^0\,26'$ schließen lassen, der 8 C-Atome enthält.

In demselben Jahre hat A. W. Hull[4]) eine Strukturbestimmung veröffentlicht, welche er an natürlichem und künstlichem Graphit ebenfalls nach der Pulvermethode durchgeführt hat. Es erwiesen sich die Bilder des künstlichen und natürlichen Graphits als identisch. Aus 19 vermeßbaren Linien[5]) kommt Hull zu dem Schluß, daß von allen Strukturen, welche er mit diesem Befund in Einklang zu bringen versuchte, am besten die folgende paßt: Ein hexagonales Gitter, welches aus drei einfachen trigonalen Prismen zusammengesetzt ist;

---

[1]) P. P. Ewald, Sitzungsber. d. Münch. Akad., 4. Juli 1914.
[2]) Debye u. Scherrer, Phys. ZS. **17**, 277, 1916.
[3]) Ebenda **18**, 291, 1917.
[4]) A. W. Hull, Phys. Rev. **10**, 661, 1917.
[5]) Bei sieben dieser Linien ist eine eindeutige Indizierung nicht mehr möglich gewesen.

$c = 6{,}80$ Å, $b = 2{,}47$ Å, das Achsenverhältnis γ ist also gleich 2,76. Die Koordinaten der Atomschwerpunktslagen sind:

$$\begin{array}{ccc} m & n & p\cdot\gamma \\ m+\frac{1}{3} & n+\frac{2}{3} & \left(p+\frac{1}{14}\right)\gamma \\ m & n & \left(p+\frac{1}{2}\right)\gamma \\ m+\frac{2}{3} & n+\frac{1}{3} & \left(p+\frac{8}{14}\right)\gamma. \end{array}$$

Dieses Gitter erscheint dem Diamantgitter in bezug auf den Abstand aufeinanderfolgender Basisebenen, den Abstand der nächsten Atome in der Basis, und den kürzesten Abstand von Gitterpunkten überhaupt sehr ähnlich (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Beziehungen zwischen dem Gitter des Diamanten und des Graphits nach Hull.

	Graphit	Diamant
Abstand aufeinanderfolgender nächster 0001-Ebenen	0,48	0,51
Atomabstand in der 0001-Ebene	2,47	2,52
Kürzester Atomabstand im Gitter überhaupt	1,50	1,54

Das Fehlen einiger Interferenzen: $(10\bar{1}4)$, $(10\bar{1}5)$ in erster, $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ in zweiter und (0001) in vierter Ordnung wird aus der Atomanordnung nicht verständlich; man müßte zur Erklärung dieses Befundes Annahmen über die Beugungsfähigkeit der Atome als Folge ihrer inneren Struktur — also über den Laueschen ψ-Faktor — machen.

In einer zweiten kurzen Mitteilung[1]) ergänzt Hull seine Angaben dadurch, daß weitere genauere Aufnahmen seine obige Struktur bestätigt haben und daß es nicht möglich sei, diese Aufnahmen mit dem Debye-Scherrerschen Gitter in Einklang zu bringen.

Diese über die Graphitstruktur bestehende Ungewißheit ließ es wünschenswert erscheinen, unter Heranziehung sämtlicher Röntgeninterferenzmethoden sowohl an Einkristallen als auch an polykristallinem Material neue experimentelle Beiträge zu dieser Frage zu liefern.

1. Das verwendete Material und die verwendeten Methoden.

Es standen uns zwei Sorten von Einkristallen zur Verfügung:

1. Künstlicher Graphit in Blättchen aus dem Graphitwerk Kropfmühl in Oberbayern, für dessen Überlassung wir Herrn Eugen Ryschkewitsch zu bestem Danke verpflichtet sind, und

[1]) Referat eines am 22. April 1922 in Washington gehaltenen Vortrages. Phys. Rev. **20**, 113, 1922.

2. natürlicher Graphit ins Muttergestein eingesprengt, ebenfalls in schön ausgebildeten Blättchen, aus Parainen (Parsby), Finnland, den uns Herr Prof. Dr. Aarne Laitakari in Helsingfors in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hat.

Als polykristallines Material verwendeten wir natürlichen Graphit aus Ceylon, aus Kruman und fein gepulverten böhmischen Graphit von C. A. F. Kahlbaum.

Beide Einkristallpräparate zeigten auf der Blättchenebene zwei Systeme von Streifungen; das eine bestand aus drei Scharen paralleler Geraden, welche, wie Tabelle 2 erkennen läßt, miteinander Winkel

Tabelle 2. Die am Drehtisch mit Mikroskop und Fadenkreuz abgelesenen Winkel der Streifungen eines Graphitblättchens.

Abgelesene Winkel	Differenz	
	Streifung I	Streifung II
195° 42′	—	—
256 42	61° 0′	—
316 0	120 18	—
16 12	180 30	—
105 0	—	269° 18′
136 54	301 12	—
195 42	360 0	—
315 48	480 6	—

von 60° einschließen. Dieses System ist auf fast allen Stücken ziemlich deutlich ausgeprägt; das andere war nur stellenweise zu erkennen und bestand aus zwei bis drei Scharen paralleler Geraden, welche miteinander ebenfalls einen Winkel von 60° bilden. Die beiden Systeme waren zueinander um 30° verdreht.

Bei der Vorbereitung der Graphitkriställchen zu den Röntgenaufnahmen haben wir besonderen Wert darauf gelegt, das äußerst weiche Material möglichst wenig zu berühren, um Deformationen des Gitters, wie sie von Debye-Scherrer bei gepreßten Stäbchen festgestellt wurden, zu vermeiden. Auch die Aufnahmen am polykristallinen Graphit haben wir nicht mit gepreßten Stäbchen durchgeführt, sondern indem wir das in feinen Schuppen oder als Pulver vorliegende Material mit Hilfe von Kollodium an einen dünnen Wollfaden brachten, welcher dann an der Achse der Kamera befestigt wurde.

Es wurden nun zunächst an mehreren Einkristallen mit verschiedenen charakteristischen Strahlungen Drehdiagramme (im ganzen zwölf) hergestellt und mit der Polanyischen Gleichung drei Identitätsperioden in wichtigen kristallographischen Richtungen direkt vermessen.

Um über die Lage der höchstzähligen Achse Aufschluß zu erhalten, wurden ebenfalls an verschiedenen Präparaten Laue-Diagramme senkrecht zur Blättchenebene aufgenommen.

Zur möglichst genauen Vermessung des Netzebenenabstandes der Blättchenebene haben wir dann in einer Seemann-Kamera mit großer Aufspaltung diese Ebene nach der Braggschen Methode zur Reflexion gebracht, um so auch das Intensitätsverhältnis der aufeinanderfolgenden Ordnungen dieser wichtigsten Netzebene genau vermessen zu können.

Zur Beurteilung der Intensitätsverhältnisse aller Reflexionen endlich wurden Debye-Scherrer-Diagramme hergestellt und mit Hilfe eines Kochschen Registrierphotometers die quantitative Vermessung ausgeführt.

Es sei nun zunächst das durch die Kombination dieser Methoden erhaltene experimentelle Material mitgeteilt und dann an seiner Hand die kristallographische Diskussion durchgeführt.

2. Bestimmung des Elementarkörpers.

Schon die genaue Gleichseitigkeit der Dreiecksstreifung in der Blättchenebene deutet darauf hin, daß diese Ebene als Basis des trigonalen oder hexagonalen Elementarkörpers aufzufassen ist. Zur Sicherstellung dieser Vermutung wurden senkrecht zur Blättchenebene an mehreren Präparaten Laueaufnahmen gemacht, welche erkennen ließen, daß eine mindestens dreizählige Achse parallel der Strahlrichtung lag[1]). Durch Drehung um diese Richtung wurde hierauf der Identitätsabstand auf dieser Achse bestimmt; die diesbezüglichen Zahlen sind in Tabelle 3[2]) enthalten. Es wurden vier Präparate in verschiedenen Kameras durchleuchtet. Das Mittel der Bestimmungen I., III. und IV. war: $c = 6{,}79$ Å.

Als nächste kristallographische Richtung wurde die am stärksten hervortretende Streifung in der Basisebene gewählt; zwei an verschiedenen Kristallen aufgenommene Diagramme ergaben die in Tabelle 4 enthaltenen Zahlen.

Endlich wurden noch zwei Drehdiagramme um die schwächer ausgeprägte Streifung angefertigt, welche die in der Tabelle 5 enthaltenen Identitätsperioden ergaben.

---

[1]) Bezüglich der Diskussion dieser Aufnahmen und bezüglich der Frage, ob trigonale oder hexagonale Symmetrie vorliegt, sei auf Abschnitt 4 verwiesen.

[2]) Bezüglich der Translationsgruppenbestimmung und der dabei verwendeten Bezeichnungen sei auf die Arbeit von K. Weissenberg und dem einen von uns (ZS. f. Phys. **16**, 1, 1923) verwiesen.

Tabelle 3. Drehdiagramm um die höchstzählige Achse.

I. Aufnahme: $\lambda = 1{,}54$ Å; $2r = 5{,}72$.

$2e$	$\frac{2e}{2r}$	cos μ	J	J-Mittel
1,33	0,232	0,226	6,81	6,78
2,97	0,518	0,458	6,74	
5,25	0,920	0,678	6,83	

II. Aufnahme: $\lambda = 1{,}54$ Å; $2r = 5{,}75$.

1,40	0,244	0,237	6,51	6,60
3,06	0,536	0,473	6,53	
5,34	0,435	0,683	6,76	

III. Aufnahme: $\lambda = 1{,}54$ Å; $2r = 5{,}72$ [1]).

1,34	0,235	0,229	6,73	6,78
2,98	0,521	0,460	6,75	
5,25	0,920	0,678	6,83	

IV. Aufnahme: $\lambda = 0{,}876$ Å; $2r = 5{,}72$.

0,74	0,129	0,129	6,80	$6{,}81_5$
1,52	0,268	0,258	6,81	
2,25	0,410	0,383	6,86	
3,50	0,613	0,525	6,70	
4,68	0,820	0,638	6,87	
7,00	1,220	0,770	6,85	

Tabelle 4. Drehdiagramm um die deutliche Basisstreifung.

I. Aufnahme: $\lambda = 1{,}54$; $2r = 5{,}72$.

$2e$	cotg μ	cos μ	J	J-Mittel
2,26	0,395	0,368	4,19	4,25
5,84	1,02	0,714	4,31	

II. Aufnahme: $\lambda = 1{,}54$; $2r = 5{,}70$.

2,28	0,400	0,371	4,15	4,25
5,74	1,00	0,707	4,35	

Das Mittel aus beiden Bestimmungen ist: 4,25 Å.

Tabelle 5. Drehdiagramm um die schwächere Streifung der Basisebene.

I. Aufnahme: $\lambda = 1{,}54$; $2r = 5{,}72$.

$2e$	cotg μ	cos μ	J
4,58	0,800	0,625	2,46

II. Aufnahme: $\lambda = 1{,}54$; $2r = 5{,}72$.

4,60	0,804	0,622	2,47

Das Mittel aus beiden Versuchen ergibt: $2{,}46_5$.

[1]) Wie man sieht, weicht der aus dieser Aufnahme sich ergebende Wert für c um etwa 3 Proz. vom Mittelwert der anderen Bestimmungen ab. Wir haben versucht, diese Abweichung durch verschiedene Fehlerquellen zu erklären (Zentrierung des Präparates, Lage des Films usw.), ohne daß das befriedigend gelungen wäre.

Aus den bisherigen Versuchen geht also hervor: Die Identitätsperiode auf der höchstzähligen Achse beträgt 6,79 Å; in der darauf senkrechten Ebene gibt es zwei kurze Perioden, welche miteinander 30° einschließen, $a = 4{,}25$ und $b = 2{,}46$; wie man sieht, verhält sich a zu b wie 1,725, also sehr annähernd wie $\sqrt{3}:1$.

Die Zahlen lassen es am natürlichsten erscheinen, für die Bildung der quadratischen Form dieses Gitters einen orthohexagonalen Elementarkörper $b = 2{,}46$, $c = 6{,}79$, $a = 4{,}25$ zugrunde zu legen [1]). Setzt man für die Dichte einen mittleren Wert von 2,20, so enthält dieser Elementarkörper

$$n = \frac{71 \cdot 2{,}20}{12 \cdot 1{,}649} = 7{,}91 \sim 8 \text{ C-Atome}^{2}).$$

Die orthohexagonale quadratische Form lautet für die gefundenen speziellen Werte:

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}0325_5\, h^2 + 0{,}0975\, k^2 + 0{,}0129_8\, l^2. \qquad (1)$$

Mit ihr wurden sämtliche Diagramme durchindiziert. Auf allen Aufnahmen [3]) erwies sich ein Punkt mit dem Reflexionswinkel $\frac{\vartheta}{2} = 13^0\,10'$ als der stärkste. Um zu sehen, ob diese Reflexion, wie zu erwarten war, von der Blättchenebene herrührt, haben wir folgende Versuche durchgeführt: Es wurde zunächst ein Kriställchen um eine in der Blättchenebene liegende kristallographische Richtung, nämlich [100] eingestellt und dann diese Richtung um einen bekannten Winkel, 40° bzw. 50° gegen die Drehachse geneigt. In dem bei Durchleuchtung dieser Anordnung erhaltenen Diagramm befand sich dann die Reflexion, welche auf dem Debye-Scherrer-Kreis mit 13° 10′ liegt, nicht auf dem Äquator, sondern war ebenfalls um 40° bzw. 50° dagegen geneigt. Daraus geht hervor, daß diese Reflexion tatsächlich von der Blättchenebene herrührt, also in orthohexagonaler Indizierung an den Ebenen (001) erfolgt. Den in den Diagrammen gefundenen $\sin \frac{\vartheta}{2}$-Werten sind in Tabelle 6 die aus der quadratischen Form (1) berechneten gegenübergestellt.

Für die Photometrierung wurden noch Debye-Scherrer-Diagramme mit Kupferstrahlung hergestellt, deren Vermessung in Tabelle 7

[1]) Die Bezeichnung der Achsen erfolgte nach P. Niggli.

[2]) Nimmt man hier die neuerdings von E. Ryschkewitsch und A. Köstermann bestimmte Dichte von 2,23 an, so wird n genau gleich 8.

[3]) Mit Ausnahme der Drehdiagramme um die hochzählige Achse.

Tabelle 6. Drehdiagramm um [001][1]).

2ϱ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$	Äquator: $\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	Äquator: $\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität geschätzt
4,23	21° 9′	0,361	0,361	110 / 200	mst
7,75	38 45	0,626	0,625	020 / 310	mst
9,35	46 46	0,728	0,722	400 / 220	schw
14,58	72 54	0,955	0,951	420 / 130	mst
		I. Schichtlinie.			
4,35	22°32′	0,383	0,378	111 / 201	s st
9,50	47 26	0,736	0,731	221 / 401	schw
15,05	73 56	0,961	0,961	421 / 131	st
		II. Schichtlinie.			
4,50	25°	0,423	0,425	112 / 202	st
8,37	42 8′	0,671	0,665	022 / 312	s st
10,02	49 46′	0,763	0,756	222 / 402	s schw
		III. Schichtlinie.			
4,82	30°22′	0,505	0,498	113 / 203	st
11,20	52 56	0,798	0,798	403 / 223	schw
		IV. Schichtlinie.			
10,85	51°	0,771	0,775	024 / 314	mst
		Drehdiagramm um die b-Achse.			
		Äquator.			
2,33	11°39′	0,202	0,205	002 β	st
2,63	13 9	0,228	0,228	002	s st
4,32	21 36	0,368	0,361	200	mst
4,46	22 18	0,379	0,378	201	mst
4,83	24 9	0,409	0,405	004 β	s
5,01	25 3	0,424	0,425	202	s
5,38	26 54	0,450	0,451	004	st
5,91	29 33	0,493	0,498	203	s
7,08	35 24	0,579	0,583	204	ss

[1]) Die orthohexagonale Indizierung der in diesem Diagramm auftretenden Ebenen ist in zweifacher Weise möglich; in diese Tabelle sind beide Möglichkeiten eingetragen. Das Vorhandensein zweier Indizeskombinationen bei einer Reflexion bedeutet also hier nicht eine Vieldeutigkeit in der Zuordnung der Interferenzen.

$2c$ in cm	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	Indizierung	Intensität geschätzt
7,62	38 6	0,617	0,616	006 β	ss
8,48	42 27	0,675	0,674	205	ss
8,62	43 9	0,684	0,684	006	mst
9,31	46 33	0,726	0,722	400	s
9,78	48 54	0,754	0,756	402	ss
10,18	50 54	0,776	0,772	206	s
10,58	52 54	0,798	0,798	403	s
11,19	55 57	0,829	0,826	008 β	ss
11,76	58 39	0,854	0,855	404	ss
12,31	61 33	0,879	0,876	207	s
13,32	66 36	0,917	0,917	008	ms
13,44	67 12	0,922	0,920	405	s
		I. Schichtlinie.			
1,86	21° 13′	0,362	0,361	110	mst
2,36	22 10	0,377	0,378	111	st
3,58	25 23	0,429	0,425	112	s
4,96	29 18	0,490	0,498	113	s
7,34	38 24	0,619	0,625	310	mst
8,12	41 33	0,664	0,665 0,660	312 214	mst
10,35	50 48	0,775	0,772 0,775	116 314	s
12,13	68 48	0,932	0,926 0,931	217 316	ss
		Drehdiagramm um [100].			
2,41	12°	0,209	0,205	002 β	st
2,69	13 24′	0,232	0,228	002	s st
4,96	24 48	0,420	0,405	004 β	mst
5,52	27 30	0,463	0,450	004	st
6,61	33 3	0,546	0,555	014	ss
7,90	39 34	0,636	0,625	020	mst
8,53	42 39	0,678	0,665	022	mst
8,88	44 24	0,700	0,683	006	s
10,40	52	0,788	0,775	024	ms
11,64	58 12	0,850	0,845	008 β	ss
13,70	68 30	0,930	0,918	008	s
		I. Schichtlinie.			
3,80	21° 36′	0,368	0,361	110	s
4,12	22 43	0,386	0,378	111	st
4,80	25 42	0,433	0,425	112	mst
5,91	30 43	0,511	0,498	113	s
7,23	36 47	0,598	0,583 0,596	114 105	ss
8,68	43 30	0,688	0,674	115	s

wiedergegeben ist. In der letzten Spalte dieser Tabelle sind die von Debye und Scherrer experimentell gefundenen $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werte angegeben[1]); man sieht, daß die beiden Diagramme recht gut über-

[1]) Phys. ZS. **18**, 291, 1917.

einstimmen. Der vorliegende Film scheint etwas stärker belichtet zu sein, da verschiedene Linien auftreten, welche von Debye und Scherrer nicht verzeichnet worden sind. Der experimentelle Befund ist in beiden Fällen der gleiche; die Indizierung der Interferenzen

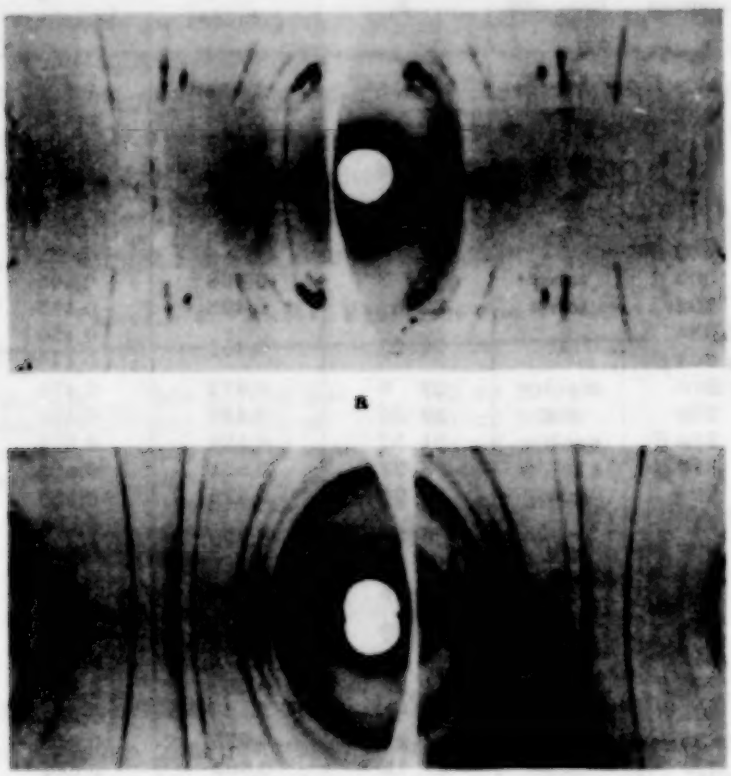


Fig. 1.

a) Drehdiagramme um die b-Achse mit der Cu-Strahlung aufgenommen.
b) Natürlicher Graphit aus Ceylon mit deutlich erkennbarer Faserstruktur (Cu-Strahlung).

aber weicht von der Debye-Scherrerschen ab. Es liegt also hier ein Fall vor, in dem zwei verschiedene quadratische Formen, nämlich die von Debye und Scherrer benutzte rhomboedrische

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}03724\ (h^2 + k^2 + l^2) - 0{,}02001\ (hk + kl + hl) \qquad (2)$$

und die in Gleichung (1) enthaltene die experimentellen Daten eines Pulverdiagramms gleich gut wiedergeben. Dieses experimentelle Material reicht also für eine Entscheidung zwischen den durch die verschiedenen quadratischen Formen bedingten verschiedenen Deutungen nicht aus. Das Ergebnis der direkten Vermessung der Identitätsperioden auf der trigonalen Achse ist aber mit dem Debye-Scherrerschen Elementarkörper nicht verträglich; es führt vielmehr zu dem durch die Gleichung (1) gegebenen Elementarkörper.

Tabelle 7.

$2c$	Indizierung	Geschätzte Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ gefunden	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ berechnet	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ D u. S
2,35	002 β	st	11°45′	0,204	0,205	0,205
2,63	002	s st	13 9	0,228	0,228	0,228
3,68	110 β	s schw	18 24	0,316	0,325	—
3,88	111 β	schw	19 24	0,332	0,340	0,331
4,14	110	mst	20 51	0,356	0,361	0,349
4,38	111 202 β	st	21 54	0,373	0,378 0,382	0,373
4,81	004 β	schw	24 3	0,408	0,405	0,413
5,00	202	schw	25	0,423	0,425	—
5,37	004 203 β	st	26 51	0,451	0,450 0,448	0,451
5,63	210	ss schw	28 9	0,472	0,478	0,464
5,90	203	mst	29 30	0,492	0,498	—
6,39	204 β	s schw	31 57	0,529	0,525	0,521
6,79	310 β	s schw	33 57	0,558	0,563	0,556
7,08	204	schw	35 24	0,579	0,583	—
7,30	312 β 205 β	schw	36 30	0,595	0,596 0,607	0,590
7,65	310 006 β	mst	38 15	0,619	0,625 0,616	0,616
7,90	020	schw	39 30	0,636	0,626	0,635
8,29	312 400 β 401 β	mst-st	41 27	0,662	0,665 0,658 0,662	0,655
8,49	205	schw	42 27	0,675	0,674	—
8,65	006	mst	43 15	0,685	0,684	0,683
8,83	206 β	s schw	44 9	0,697	0,695	0,697
9,21	403 β	s schw	46 3	0,720	0,718	0,719
9,37	400 401	schw	46 51	0,729	0,722 0,731	—
9,80	402	schw	49	0,755	0,756	—
10,13	206 024	mst	50 39	0,773	0,772 0,775	0,766
10,60	403	schw	53	0,799	0,798	0,806
11,20	008 β	s schw	56	0,829	0,826	0,829
11,42	025 316 β	s schw	57 6	0,840	0,836 0,838	0,834
11,77	404	s schw	58 51	0,856	0,855	—
12,07	420 β	ss schw	60 21	0,869	0,861	—
12,35	207	schw	61 45	0,881	0,876	0,889 0,910
13,34	008 405	mst	66 42	0,918	0,918 0,920	0,919
13,72	316	st	68 36	0,931	0,931	0,934
14,26	031	s schw	71 18	0,947	0,945	0,946
14,58	510 420	schw	72 54	0,956	0,950 0,951	0,951
15,02	421	schw	75 6	0,966	0,956	0,974

Zur genauen Vermessung des Netzebenenabstandes der Basisebene haben wir in einer Seemann-Kamera mit 30 cm Durchmesser Kupferstrahlung an der Blättchenebene reflektiert. Aus der zweiten und vierten Ordnung ergab sich als Mittel der Wert $d_{001} = 3{,}79$, also $\frac{J_{001}}{2}$.

Zwei andere, mit Sr-Strahlung bzw. Mo-Strahlung aufgenommene Diagramme ergaben einen übereinstimmenden Befund, so daß wir von der Wiedergabe der Vermessungen absehen [1]).

Die folgende Tabelle 8 enthält eine Zusammenstellung der gefundenen Netzebenen nebst den geschätzten Intensitäten:

Tabelle 8. Basis, Prismen und Pyramiden.

002 s st	200 = 110 mst	400 = 220 s	421 s
004 st	201 = 111 st	401 = 221 s	
006 s	202 = 112 st	402 = 222 ss	
008 s	203 = 113 s	403 = 223 s	
	204 = 114 ss	404 = 224 ss	
	205 = 115 ss	405 = 225 s	
	206 = 116 s	020 = 310 mst	
	207 = 117 s	022 = 312 mst	
	420 = 130 s	024 = 314 mst	
		026 = 316 st	

Dieser Statistik, welche aus einer Reihe unabhängiger Versuche hervorgegangen ist, im Zusammenhang mit den direkt vermessenen Identitätsperioden entnehmen wir nun zunächst für die Raumgruppenbestimmung folgendes:

1. Die Basis tritt in ungeraden Ordnungen nicht auf, wohl aber in allen möglichen geraden, am stärksten in der zweiten.

2. Die Rhomboederbedingung ist nicht erfüllt, denn es treten folgende Ebenen auf: 201, 204, 207, 402, 405.

3. Ebenen (h 0 l) mit geradem h treten in erster Ordnung sicher auf: 201, 203, 205, 207, 401, 403, 405.

4. Die Identitätsperiode auf [001] ist doppelt so groß als der Netzebenenabstand (001).

3. Die Diskussion der in Frage kommenden Raumgruppen.

Da die Kristallklasse des Graphits nicht bekannt ist, seien die Raumgruppen sämtlicher hexagonalen, rhomboedrischen und trigonalen Klassen in die Diskussion einbezogen. Die Tatsache,

[1]) Da wir auf keiner einzigen Aufnahme Anzeichen für einen größeren Elementarkörper finden konnten, haben wir der folgenden Diskussion die kleinstmögliche Basis als die richtige zugrunde gelegt.

daß die Basis erst in zweiter Ordnung auftritt im Verein mit dem Umstande, daß die Rhomboederbedingung nicht erfüllt ist und daß Ebenen (h0l) mit geradem h in erster Ordnung auftreten, gestattet es, eine große Zahl von Gruppen streng auszuschließen, d. h. es sind Reflexionen experimentell beobachtet, welche mit den von dieser Gruppe geforderten Auslöschungen unverträglich sind. Es bleiben dann nur noch bestehen:

hexagonal	D^4_{6h},	D^6_6,	C^2_{6h},	C^4_{6v},	C^6_6,
rhomboedrisch	C^4_{3v},	C^3_{3v},	C^1_{3i},		
trigonal	D^4_{3h},	D^2_{3h},	C^1_{3h}.		

In jeder dieser Gruppen mögen nun sämtliche Lokalisierungsmöglichkeiten für vier Atome im gewöhnlich hexagonalen (acht im orthohexagonalen) Elementarkörper an Hand der Tabellen von P. Niggli[1]) und R. W. G. Wykoff diskutiert werden[2]).

D^4_{6h}. Es bestehen zwei Möglichkeiten vier C-Atome im hexagonalen Prisma zu lokalisieren:

1. Die Atome sind gleichwertig und kommen dann in die Lage mit einem Freiheitsgrad und der Eigensymmetrie C_{3v} entweder

a) auf die trigonalen Drehachsen und haben die Koordinaten

$$00u,\ 00\bar{u},\ 00\,\frac{1}{2}-u,\ 00\,\frac{1}{2}+u \text{ oder}$$

b) auf die hexagonalen Schraubenachsen mit den Koordinaten

$$\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u,\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u+\frac{1}{2};\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{u},\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\bar{u}+\frac{1}{2}.$$

Die erste Alternative gibt zwei gegeneinander längs der c-Achse um $2u$ verschobene c-kantenzentrierte Gitter. Die Identitätsperiode auf der c-Achse müßte hier gleich dem Netzebenenabstand sein, was dem experimentellen Befund

$$J_{001} = 2\,d_{001}$$

widerspricht. Diese Möglichkeit fällt also fort (da sie auch in vielen anderen Raumgruppen vorkommt, sei sie im folgenden kurz als Anordnung A bezeichnet).

Bei der zweiten Alternative bilden die Komplexe $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,u$ und $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,u+\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\bar{u}$ und $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\bar{u}+\frac{1}{2}$ je ein Gitter der „hexa-

[1]) P. Niggli, Geomtr. Kristallogr. des Diskont. 1919.
[2]) R. W. Wykoff, The analytical expression etc. 1922.

gonalen dichtesten Kugelpackung"; diese beiden Gitter sind gegeneinander um $0\,0\,\frac{1}{2} - 2u$ verschoben; die Struktur hat einen Freiheitsgrad u und sei Anordnung B genannt.

2. Es sind zweierlei C-Atome mit verschiedenem Reflexionsvermögen vorhanden. Jede Art kommt mit der Eigensymmetrie D_{3d} oder D_{3h} in eine der vier zweizähligen Lagen:

$$(a)\ \begin{matrix}0\,0\,0\\ 0\,0\,\frac{1}{2}\end{matrix},\quad (b)\ \begin{matrix}0\,0\,\frac{1}{4}\\ 0\,0\,\frac{3}{4}\end{matrix},\quad (c)\ \begin{matrix}\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}\\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}\end{matrix},\quad (d)\ \begin{matrix}\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{3}{4}\\ \frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{1}{4}\end{matrix},$$

und das Gitter entsteht durch Kombination von je zwei dieser Lagen.

$a+b$, $a+c$ und $a+d$ führen auf Gitter, in welchen bei annähernd gleichem Reflexionsvermögen der C-Atome die zweite Ordnung der Basis sehr geschwächt, die vierte sehr verstärkt erscheinen müßte. Da dies keineswegs der Fall ist, fällt diese Anordnung (C) weg. $b+c$ und $b+d$ führen auf je ein c-kantenzentriertes Gitter, gegen welches eine dichteste Packung um $^1/_3\ ^2/_3\ 0$ bzw. $^2/_3\ ^1/_3\ 0$ verschoben ist (D).

$c+d$ bilden zwei ohne Parameter ineinander gestellte „hexagonale dichteste Kugelpackungen" mit C-Atomen von verschiedenen Reflexionsvermögen in den Lagen (E)

$$\begin{matrix}0\,0\,0\\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{2}\end{matrix}\quad \text{und} \quad \begin{matrix}0\,0\,\frac{1}{2}\\ \frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0\end{matrix}.$$

In (D) und (E) könnte es gelingen, durch geeignete Wahl des Verhältnisses der beiden Reflexionsvermögen R_1 und R_2 in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu gelangen. Die Anordnungen (A) und (C) widersprechen also den experimentellen Befunden, während B, D und E noch geprüft werden müssen. Die Eigensymmetrien in den verschiedenen Lagen sind in dieser Raumgruppe:

A . . . . . C_{3v},
B . . . . . C_{3v},
C . . . . . D_{3d} und D_{3h},
D . . . . . D_{3h},
E . . . . . D_{3h}.

D_6^6. Hier sind möglich:

A	mit der Atomsymmetrie	C_3,
B	„ „ „	D_3,
C	„ „ „	D_3,
D	„ „ „	D_3,
E	„ „ „	D_3.

Andere Anordnungen gibt es nicht.

C_{6h}^2. Hier kommen in Frage:

A	mit der Eigensymmetrie	C_3,
B	„ „ „	C_3,
C	mit der Symmetrie	C_{3i} und C_{3h},
D	„ „ „	C_{3h},
E	„ „ „	C_{3h}.

Andere Anordnungen sind nicht möglich.

C_{6v}^4. Es gibt hier folgende Anordnungen:

A mit der Eigensymmetrie C_{3v} und zwei ungleichwertigen C-Atomen, deren Abstand auf der c-Achse p beträgt (A_1); fällt aus demselben Grunde fort wie A, da man die Verschiedenheit der Reflexionsvermögen der ungleichwertigen C-Atome nicht gut so groß annehmen $\left(\frac{R_1}{R_2} \sim 3\right)$ kann, daß die gefundene große Intensität von (111) erklärt wird.

B mit C_{3v} und zwei ungleichwertigen C-Atomen. Diese Struktur hat einen Parameter p längs der C-Achse und zwei verschiedene Reflexionsvermögen R_1 und R_2. Die Lagen der ungleichwertigen C-Atome sind entweder

$$R_1 \begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 2/3 & 1/3 & 1/2 \end{matrix}, \quad R_2 \begin{matrix} 0 & 0 & p \\ 2/3 & 1/3 & 1/2 + p \end{matrix} \quad \text{oder} \quad R_1 \begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{matrix}, \quad R_2 \begin{matrix} 1/3 & 2/3 & p \\ 2/3 & 1/3 & p + 1/2 \end{matrix}.$$

Es sind dies diejenigen Anordnungen, welche als nächste in Betracht kommen, falls es nicht gelänge, durch E, D oder B in Übereinstimmung mit den experimentellen Zahlen zu kommen, da sie außer dem Parameter p noch das Verhältnis der beiden Reflexionsvermögen als Freiheit enthalten. Die eine Anordnung ist ein c-kantenzentriertes Gitter mit R_1 kombiniert mit einer um $1/3\ 2/3\ p$ verschobenen dichtesten Packung mit R_2, die andere besteht aus zwei verschiedenartig reflektierenden, gegeneinander um $00p$ verschobenen hexagonalen dichtesten Kugelpackungen (B_1). Andere Fälle gibt es in dieser Gruppe nicht.

C_6^6. Hier kommen nur in Betracht:

A_1 mit der Symmetrie . . . . . C_3,
B_1 „ „ „ . . . . . C_3.

Damit sind sämtliche hexagonalen Gruppen erschöpft und haben zu den Anordnungen D, E, B und B_1 geführt.

Die Diskussion der trigonalen Gruppen ergibt folgendes:

D_{3h}^4. Es sind vorhanden:

A mit der Symmetrie . . . . . C_3,
B „ „ „ . . . . . C_3,
C, D und E mit . . . . . D_3 bzw. C_{3h}.

In D_{3h}^2 gibt es:

A mit der Atomsymmetrie . . . . . C_3,
dann C, D und E mit der Symmetrie . . . . . D_3 bzw. C_{3v};

außerdem gibt es hier noch zwei c-kantenzentrierte Gitter mit R_1 und R_2, die um $^1/_3\ ^2/_3\ 0$ bzw. $^2/_3\ ^1/_3\ 0$ gegeneinander verschoben sind (P).

Von den rhomboedrischen Gruppen ergeben C_{3v}^4 und C_{3v}^5 zwei c-kantenzentrierte Gitter mit R_1 und R_2 um $0\ 0\ p$ bzw. $^1/_3\ ^2/_3\ p$ oder $^2/_3\ ^1/_3\ p$ gegeneinander verschoben (Q).

C_{3i}^1. Hier lassen sich vier Punkte folgendermaßen lokalisieren: Zwei Arten von Kohlenstoffatomen in $[[000]]$ einerseits und in $\left[\left[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right]\right]$, $\left[\left[0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right]\right]$, $\left[\left[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right]\right]$. Da (001) in ungeraden Ordnungen nicht auftritt, würde aus dieser Anordnung folgen, daß $R_1 : R_2 \sim 3$ wäre, was ein sehr unwahrscheinliches Ergebnis ist und gegen diese Anordnung spricht. Sonst ergeben sich nur Möglichkeiten mit mehr als zwei Freiheiten.

C_{3h}^1. Hier ergibt sich eine Möglichkeit mit drei Freiheiten, wenn man viererlei C-Atome in je eine der einzähligen Lagen bringt; wählbar sind hier die Verhältnisse der Reflexionsvermögen.

Außerdem gibt es eine Möglichkeit mit drei Freiheiten bei zwei verschiedenen C-Atomen, deren eines in eine der einzähligen Lagen kommt, während das andere in die dreizählige Lage mit zwei Parametern lokalisiert wird.

Zusammenfassend läßt sich also das Ergebnis dieser Diskussion so darstellen: Es gibt keine einzige Anordnung, bei welcher vier gleichwertige C-Atome in Punktlagen ohne Freiheitsgrad liegen. Die Struktur besitzt also auf alle Fälle mindestens eine frei wählbare Größe, entweder einen Verschiebungsparameter oder ein Verhältnis von Reflexionsvermögen verschiedenartiger C-Atome.

Strukturen mit einer frei wählbaren Größe sind:

1. Ein c-kantenzentriertes hexagonales Gitter mit dem Reflexionsvermögen R_1 kombiniert mit einem um $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0$ dagegen verschobenen Gitter der „hexagonalen dichtesten Kugelpackung“ mit dem Reflexionsvermögen R_2; frei wählbar ist $\frac{R_1}{R_2}$ (D^4_{6h}, D^6_6, C^2_{6h}, D^4_{3h}, D^2_{3h}).

2. Zwei hexagonale dichteste Packungen mit R_1 und R_2 gegeneinander um $0\ 0\ \frac{1}{2}$ verschoben; frei wählbar $\frac{R_1}{R_2}$ (D^4_{6h}, D^6_6, C^2_{6h}, D^4_{3h}, D^2_{3h})

3. Zwei c-kantenzentrierte Gitter mit R_1 und R_2 gegeneinander um $^1/_3\ ^2/_3\ 0$ bzw. $^2/_3\ ^1/_3\ 0$ verschoben; wählbar $\frac{R_1}{R_2}$ (D^3_{3h}).

4. Zwei dichteste Packungen mit gleichem Reflexionsvermögen gegeneinander verschoben um $0\ 0\ p$; frei wählbar p (D^4_{6h}, D^6_6, C^2_{6h}, D^4_{3h}, D^2_{3h}).

Strukturen mit zwei Größen sind:

5. Ein c-kantenzentriertes Gitter mit R_1 gegen eine dichteste Packung mit R_2 verschoben um $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ p$; frei wählbar sind p und $\frac{R_1}{R_2}$ (C^4_{6v}, C^6_6, C^4_{3v}, C^3_{3v}).

6. Zwei dichteste Packungen mit R_1 und R_2 verschoben um $0\ 0\ p$; frei wählbar sind p und $\frac{R_1}{R_2}$ (C^4_{6v}, C^6_6, C^4_{3v}, C^3_{3v}).

Strukturen mit drei Freiheitsgraden gibt es nur in den Raumgruppen C^1_{3h} und C^1_{3i}:

7. Zwei c-kantenzentrierte Gitter mit R_1 und R_2 gegeneinander verschoben um $0\ 0\ p$ bzw. $^1/_3\ ^2/_3\ p$ (C^3_{3v}, C^4_{3v}); wählbar $\frac{R_1}{R_2}$ und p.

Damit sind sämtliche geometrischen Möglichkeiten erschöpft.

Es seien nun zunächst die Anordnungen mit einem Freiheitsgrad an Hand des Strukturfaktors diskutiert.

4. Die Vermessung und Berechnung der Intensitäten.

Da sich bei verschiedenen Aufnahmen von natürlichem polykristallinen Graphit (aus Ceylon und Tikonderoga) herausgestellt hatte, daß diese Präparate ziemlich starke Anisotropiestruktur zeigten[1]),

[1]) Die Richtung [1 0 0] war mit einer Streuung von etwa 30° parallel der Schichtung der polykristallinen Präparate eingestellt.

haben wir zur Erzielung gleichmäßiger Verteilung aufgeschlemmten böhmischen Graphit vorsichtig an Wollfäden gebracht und damit Debye-Scherrer Diagramme hergestellt, welche keinerlei Anisotropie mehr zeigten. Diese wurden in einem Kochschen Registrierphotometer photometriert und die Intensitäten der einzelnen Linien mit Hilfe einer gleichzeitig hergestelllten Schwärzungsskale berechnet. Das Ergebnis der aus drei verschieden lang exponierten Diagrammen erhaltenen Vermessungen enthält Tabelle 9.

Tabelle 9.

2ε	Gemessene Intensität	Indizierung	2ε	Gemessene Intensität	Indizierung
2,64	82	002	8,64	48	006
3,88	15	111 β	8,82	3	206 β, 024 β
4,14	32	110	9,20	3	403 β
4,38	52,5	111	9,35	15	400, 401
4,81	20	004 β	9,79	5	402
5,00	20	202	10,12	50	206, 024
5,38	52	004, 203 β	10,58	10	403
5,64	4	210	11,19	5,5	008 β, 405 β
5,90	45	203	11,40	7	316 β
6,79	7	310 β	11,77	4	404
7,06	10	204	12,06	4,5	420 β
7,30	9,5	312 β, 205 β	12,35	15,5	207
7,65	43	310, 006 β	13,34	39,5	008, 405
7,90	5	020	13,70	46,5	316
8,27	51	312, 400 β, 400 β	14,62	20	420
8,48	9	205	15,02	44,5	421

Mit Hilfe dieser Zahlen lassen sich die Fälle 2 und 3 (S. 332) ausschließen; wollte man bei der Kombination 2 etwa das richtige Intensitätsverhältnis von (111) zu (110) herausbekommen, so müßte man $R_1 : R_2$ gleich 2,5 oder 0,4 annehmen, was als äußerst unwahrscheinlich gelten muß; bei der Struktur 3 müßten alle Ebenen mit ungeradem l verschwinden, was keineswegs zutrifft. Diese beiden Anordnungen widersprechen also schon im groben den gefundenen Intensitäten.

Zur Diskussion der Anordnungen 1 und 4 greifen wir nun aus den in Tabelle 9 enthaltenen Reflexionen diejenigen heraus, welche folgende Bedingungen erfüllen:

1. Soll die Reflexion mit keiner anderen α-Reflexion so koindizieren, daß sie nicht im Photogramm noch deutlich unterscheidbar wäre (den Einfluß der β-Linien haben wir mit Hilfe eines mit Nickelfolie aufgenommenen Diagramms festgestellt und in Abzug gebracht).

2. Soll der Ablenkungswinkel in der Umgebung von 90° liegen, da hier die gestreute Bremsstrahlung am wenigsten stört.

Man findet neun dieser Ebenen in Tabelle 10 zusammengestellt.

Die Anordnung 4 führt zu den in Fig. 2 gezeichneten Intensitätsverläufen für die ausgewählten Ebenen; es sind nur diejenigen Parameterwerte eingetragen, welche am ehesten für eine richtige Wiedergabe in Betracht kommen; bei allen dazwischenliegenden Werten ist die Übereinstimmung noch schlechter. Man sieht, daß hier nur der Parameter 0,04 den gefundenen Gang der Intensitäten einigermaßen wiedergibt; dieser Wert ergibt aber für (111) eine viel zu schwache Intensität, steht also auch nicht in hinreichender Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten.

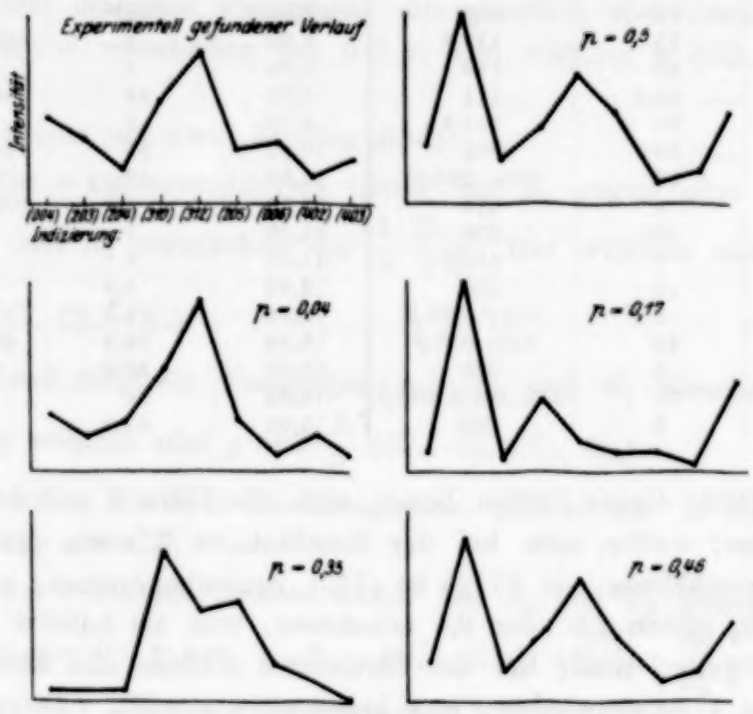


Fig. 2.

Bei der Anordnung 6, welche mit 4 nahe verwandt ist, gelingt es nicht, durch einen von 1 abweichenden Wert des Verhältnisses $\frac{R_1}{R_2}$ besseren Anschluß an die Versuchsergebnisse zu erhalten.

Der Strukturfaktor der Anordnung 1 ergibt unter der Annahme $R_1 = R_2$ das in Fig. 3 wiedergegebene Intensitätsverhältnis, welches den Gang der gefundenen Intensitäten ziemlich gut wiedergibt. Auch die übrigen Ebenen fügen sich mit befriedigender Annäherung in dieses Schema.

Bei Wahl der Anordnung 5 hat man es in der Hand, durch Annahme eines bestimmten Wertes von p diese Annäherung noch etwas zu verbessern; hierbei kann man p zwischen 0 und 0,1 variieren.

Die Anordnung 5 mit p zwischen 0 und 0,1 gibt also sämtliche experimentellen Befunde mit genügender Näherung richtig wieder. Die Frage, ob das Gitter hexagonale oder trigonale Symmetrie besitzt, läßt sich allerdings hieraus nicht entscheiden, da die Anordnung 5 sowohl in trigonalen als auch in hexagonalen Raumgruppen

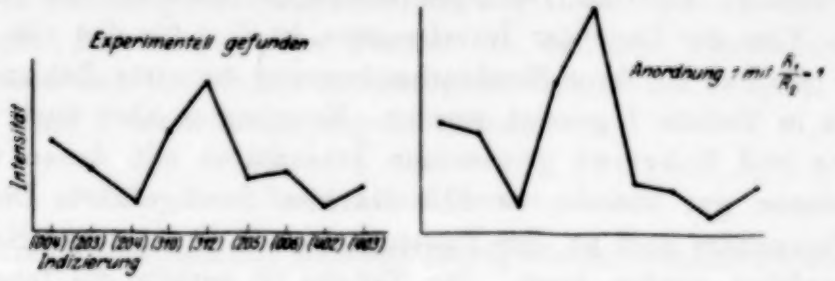


Fig. 3.

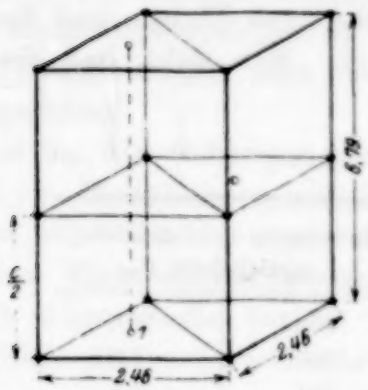


Fig. 4.
Hexagonaler Elementarkörper des Graphits.

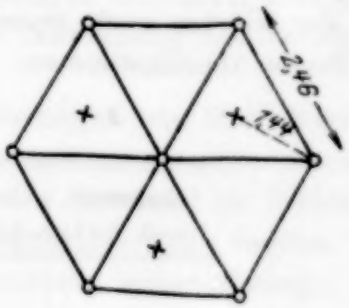


Fig. 5.
Lage der C-Atome in der Basisebene.

realisierbar ist. Das Laue-Diagramm zeigt in bezug auf alle vorhandenen Punkte 6-Zähligkeit, ist aber nicht besonders punktreich. Auf die Mitteilung seiner Vermessung sei hier verzichtet, da keine neuen Ebenen in ihm aufgefunden wurden.

Der hexagonale Elementarkörper des Graphits ist in Fig. 4 dargestellt. Die Lagen der hexagonalen dichtesten Kugelpackung sind als leere, die des kantenzentriertes Gitters als volle Kreise eingezeichnet.

Diese Anordnung macht den blättchenförmigen Habitus und das Auftreten von (001) als Gleit- und Spaltebene verständlich. Greift man ein beliebiges Kohlenstoffatom heraus, etwa das Atom 1 in Fig. 4, so sind die Entfernungen zu den nächstliegenden Atomen folgende.

Drei nächstgelegene (ungleichwertige) Atome in derselben Ebene im Abstand von 1,45 Å; sechs zweitnächstgelegene in derselben Ebene im Abstand von 2,46 Å wie in Fig. 5 gezeichnet.

Im Abstand von 3,39 Å liegt die nächste gleichbelastete Ebene, welche gegen $(001)_0$ um $^2/_3\,^1/_{30}$ verschoben ist und erst im Abstand von 6,79 Å folgt eine identische Ebene.

Wir haben nun noch zu zeigen, daß die hier mitgeteilte Struktur auch mit den experimentellen Feststellungen, auf welchen die eingangs zitierten Gitterbestimmungen beruhen, im Einklang steht. Von der Lage der Interferenzen ist dies für das von Debye und Scherrer zu ihrer Strukturbestimmung benutzte Zahlenmaterial bereits in Tabelle 7 gezeigt worden. Es stimmen aber auch die von Debye und Scherrer gemessenen Intensitäten mit denen von uns gefundenen gut überein, so daß die hier durchgeführte Diskussion des Parameters auch an dem Photogramm von Debye und Scherrer durchgeführt werden kann. Die Tabelle 10 enthält die Intensitäten derjenigen Ebenen, welche wir zur Parameterbestimmung herangezogen haben, und zwar in der zweiten Spalte nach Debye und Scherrer, in der vierten nach unserer Tabelle 9. Man sieht, daß die beiden Befunde übereinstimmen.

Tabelle 10.

Indizierung nach Debye-Scherrer	Intensität	Indizierung nach Tabelle 9	Intensität
222	m	004	12,0
—	—	203	8,5
—	—	204	4,5
$\bar{0}22$	st	310	13,5
$\bar{1}13$	st	312	20,0
—	—	205	7,0
333	s	006	7,5
—	—	402	3,5
$\bar{1}33$	ss	403	6,0

Die Atomanordnung in den einzelnen (001)-Ebenen ist in beiden Fällen die gleiche (Fig. 5). Während aber nach Debye und Scherrer identische (001)-Ebenen erst im Abstand von 10,22 Å aufeinanderfolgen, ist dies bei der hier angegebenen Struktur schon nach 6,79 Å der Fall.

Auch der experimentelle Befund von P. P. Ewald kann als Stütze für unseren Elementarkörper angesehen werden, da sich aus ihm ein Achsenverhältnis von 1,63 ableiten läßt; dieses Verhältnis

stimmt mit dem von uns angegebenen Verhältnis $\frac{c}{a}$ gleich 1,61 innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Die Hullsche Struktur endlich ist mit der angegebenen dann identisch, wenn man in ihr zwei C-Atome kristallographisch ungleichwertig macht[1]); sie wird dann zur Anordnung 5 mit $p = {}^1/_{14}$.

Es zeigt sich also, daß die in Fig. 4 dargestellte Struktur (Anordnung 5 mit p zwischen 0 und 0,1) mit sämtlichen experimentellen Daten in befriedigender Übereinstimmung steht. Über Versuche zur genaueren Bestimmung des Parameters und zur Feststellung der natürlichen und künstlichen Anisotropiestrukturen des Graphits wollen wir in einer zweiten Mitteilung berichten.

Zusammenfassung.

Durch Kombinationen mehrerer Röntgeninterferenzmethoden wurde das Gitter des Graphits an verschiedenen Graphiteinkristallen mit verschiedenen Strahlungen untersucht. Der kleinstmögliche orthohexagonale Elementarkörper besitzt die Abmessungen $a = 2{,}47$, $b = 4{,}25$, $c = 6{,}70$ und enthält acht Atome. Die Anordnung ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Das bei den bisherigen Strukturbestimmungen von P. P. Ewald, P. Debye, P. Scherrer und A. W. Hull verwendete experimentelle Material steht mit der von uns angegebenen Struktur im Einklang.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft danken wir auch an dieser Stelle bestens für die gewährte Unterstützung, mit deren Hilfe die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde.

Anmerkung bei der Korrektur. Wie Herr Prof. P. P. Ewald uns freundlichst mitteilt, ist er auf Grund recht detailreicher Aufnahmen an dem bereits früher von ihm untersuchten Graphitkristall zu einer vollen Bestätigung unserer Strukturbestimmung gelangt. Die Reproduktion und Diskussion dieser Laueaufnahmen wird demnächst in der Zeitschrift für Kristallographie erfolgen.

[1]) Die von Hull angegebene Punktlage mit lauter kristallographisch gleichwertigen C-Atomen kommt unter den strukturtheoretisch möglichen Fällen nicht vor.

Über das Leuchten der Vakuumröhren in der Nähe eines Funkeninduktors.

Von **D. B. Deodhar** in Lucknow (Indien).

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1924.)

Im folgenden ist eine neue Erscheinung des Leuchtens der Vakuumröhren mit und ohne Elektroden in der Nähe von Funkeninduktoren beschrieben. Unter gewöhnlichen Vakuumbedingungen ist die Intensität des Leuchtens merkwürdig, bei sehr hohem Vakuum ist sie Null. Man erkennt aus dem Einfluß des magnetischen Feldes auf den leuchtenden Faden, daß er aus elektrisch geladenen bewegten Molekülen besteht und daß die Erregung ein elektromagnetischer Effekt ist.

Einleitung. Hochfrequenzströme, die in Teslaapparaten entstehen, sowie die Ausstrahlungen der elektrodenlosen Röhren sind genügend bekannt. Bei diesen Versuchen wird die primäre Spule eines Transformators mit einem Funkeninduktor mittels einer großen Leidener Flasche und einer regulierbaren Funkenstrecke in Serie geschaltet. Die eine der sekundären Klemmen wird geerdet, während die andere als Strahlungsquelle dient. Setzt man nun den Funkeninduktor in Gang und stellt die Funkenstrecke genau ein, so entstehen hochgespannte Wechselströme und man beobachtet schöne Leuchtphänomene. Die Erscheinung der Ausstrahlung der Elektrizität von Gasen unter verschiedenen Bedingungen ist von größtem Interesse, und andere Autoren haben andere ähnliche Effekte beobachtet. Ebert und Wiedemann[1]), Hittorf[2]) und Brusch[3]) haben das Leuchten im elektrischen Wechselfeld studiert, während Stark[4]) auch einen akustischen Effekt in der Nähe der Kathode beobachtete. Kinoshita und Ichinohe[5]) haben gefunden, daß zwischen kalt und heiß gehaltenen Fäden ein Leuchten auftritt, wenn sie auf verschiedenes Potential gebracht werden. Norman Collie[6]) beobachtete das Leuchten in einer Vakuumröhre, wenn diese kräftig geschüttelt wurde, und Jervis Smith[7]) fand eine ähnliche Erscheinung, wenn eine Vakuumröhre in der Nähe eines elektrostatischen Feldes rotierte.

---

[1]) Ebert u. Wiedemann, Wied. Ann. **62**, 1897.
[2]) Hittorf, Wied. Ann. 1879.
[3]) Brusch, Ann. d. Phys. **33**, 1116, 1910.
[4]) Stark, Ann. d. Phys. (4) **1**, 430, 1900.
[5]) Ichinohe, Collect. Sci. and Engin. Kyoto 1910.
[6]) Norman Collie, Proc. Roy. Soc. **82**, 378, 1909.
[7]) Jervis Smith, Proc. Roy. Soc. **80** u. **81**, 1908.

Es scheint jedoch, daß das Leuchten der Vakuumröhre in der Nähe eines Funkeninduktors noch nicht untersucht worden ist. Im folgenden sind Versuche in dieser Richtung aufgeführt.

Experimentelles. Ein Funkeninduktor von 15 cm Funkenstrecke wurde mit fünf Akkumulatoren in Gang gesetzt; der Funken des Induktors sprang in Luft über. Sobald eine Vakuumröhre in die Nähe des Funkeninduktors gebracht wurde, beobachtete man ein Leuchten in der Röhre. Das Leuchten wurde stärker, wenn man die Röhre dem Funkeninduktor sehr nahe brachte. Der Farbeneffekt war je nach dem in der Röhre herrschenden Drucke verschieden.

1. Ein Vakuumgefäß nach Tesla wurde in der Nähe eines Funkeninduktors zum intensiven Leuchten gebracht. Bewegte man nun die Vakuumröhre parallel zur Längsrichtung des Funkeninduktors, so bemerkte man, daß die Intensität des Leuchtens an den beiden Enden am größten war. In der Mitte verschwand das Leuchten ganz. Ersetzt man die elektrodenlose Röhre durch gewöhnliche Spektralröhren, die verschiedene Gase, wie Wasserstoff, Argon usw., enthalten, so findet man gleichfalls, daß die Intensität des Leuchtens ihr Maximum an den Enden erreicht, während sie in der Mitte den Wert Null hat.

2. Wird ein Ende der sekundären Rolle geerdet und die Röhre gegen das geerdete Ende bewegt, so nimmt das Leuchten, das am freien Ende am intensivsten ist, allmählich ab, bis es am geerdeten Ende völlig verschwindet. Dies scheint zu beweisen, daß die Ursache des Verschwindens des Leuchtens in der Mitte des Funkeninduktors, wie unter 1. beschrieben, in der Neutralisation der elektrischen Wirkungen der beiden Enden zu suchen ist.

3. Die isolierte Vakuumröhre leuchtet wenig. Aber sobald man sie durch Halten in der Hand mit der Erde verbindet, nimmt das Leuchten merkwürdigerweise zu. Faßt man die Röhre mit der Hand in der Mitte und hält sie gegen den Funkeninduktor gerichtet, so leuchtet nur die Hälfte der Röhre, die zwischen der Hand und dem Funkeninduktor liegt. Es scheint, daß in dieser Weise die Entladung erleichtert wird.

4. Wenn man die anderen Bedingungen nicht ändert, so hängt das Leuchten in der Röhre von dem in der Röhre herrschenden Drucke ab. Unter atmosphärischem Drucke tritt kein Leuchten auf. Es entsteht erst bei 30 mm Druck und nimmt an Intensität zu, je weiter man den Druck erniedrigt. Unter Kathodenstrahlbedingungen wird das Leuchten wieder schwach, und erhöht man das Vakuum

noch weiter, so bleibt das Leuchten kaum sichtbar. Jervis Smith[1]) beobachtete bei seinen Versuchen, daß das Leuchten unter hohem Vakuum sehr stark ist. Offenbar haben wir es hier mit einem anderen ähnlichen Phänomen zu tun. Jervis Smith beobachtete im elektrostatischen Felde, während die hier beschriebenen Versuche im elektromagnetischen Felde unternommen sind; sie sind ähnlich den stillen Entladungen, welche in Vakuumröhren auftreten, die mit der sekundären Spule eines Funkeninduktors verbunden sind. Setzt man die Röhre der Wärme der Sonnenstrahlen aus, so findet man ein stärkeres Leuchten.

Fig. 1.

Fig. 2.

5. Bringt man einen starken Stabmagnet in die Nähe der Röhre, so werden die Leuchtstrahlen abgelenkt.

6. Die Leuchtstrahlen in den Röhren wurden spektroskopisch untersucht. Die mit Luft, sowie mit Wasserstoff, Helium und Argon gefüllten Röhren gaben je ein Spektrum, das von dem unter gewöhnlichen Bedingungen erhaltenen Spektrum abweicht Die von mir beobachteten Linien sind viel weiter.

Vergleichende Photographien der Spektren sollen demnächst veröffentlicht werden. Die Spektren geben nur ein sehr schwaches Licht, was die photographische Arbeit erschwert.

7. Neben dem oben beschriebenen Leuchten sieht man noch einen gekrümmten, geschichteten Faden, der aus lauter Kügelchen besteht. In Vakuumröhren sind scheibenartige geschichtete Fäden genügend bekannt, und Neubert[2]) hat neuerlich den Einfluß der Gasmischungen auf derartige Strahlen studiert. Es scheint jedoch, daß reine Gase imstande sind, derartige scheibenartige Strahlen in großen Vakuumröhren hervorzurufen. In den Fig. 1 u. 2 sind diese Erscheinungen in kugeligen und zylindrischen Röhren zu sehen. Die kugelige Röhre enthält Luft, während die zylindrische Röhre mit Wasserstoff gefüllt ist. Bewegt man diese Röhre parallel zur Längsrichtung des Funkeninduktors, so rotiert der gekrümmte geschichtete Faden um eine Achse und verschwindet in der Mitte des Funkeninduktors. Bewegt man die Röhre von rechts nach links, so rotiert

[1]) Jervis Smith, Proc. Roy. Soc. **80** u. **81**, 1908.
[2]) Neubert, Phys. ZS. **15**, 430, 1914.

der Faden ebenfalls von rechts nach links und verschwindet in der Mitte.

Die oben beschriebenen Versuche kann man auch mit einem Funkeninduktor von 5 bis 8 cm Schlagweite anstellen.

Zusammenfassung. Die beschriebenen Erscheinungen sind durch das elektromagnetische Potential in der Nähe des Funkeninduktors hervorgerufen. Alle Vakuumröhren mit oder ohne Elektroden zeigen dieses Leuchten, solange sie nicht stark evakuiert sind. Die Intensität des Leuchtens steigt von 40 mm Druck ab und ist am größten bei 10^{-2} mm. Läßt man das Vakuum noch höher ansteigen, so nimmt die Intensität logarithmisch ab und wird bei hohem Vakuum Null. Es scheint, daß man unter dem Einfluß eines Funkeninduktors die Moleküle in Vakuumröhren ionisieren kann.

Man erkennt aus dem Einfluß des magnetischen Feldes auf den leuchtenden Faden, daß er aus elektrisch geladenen bewegten Molekülen besteht, und daß die Erregung ein elektrodynamischer Effekt ist.

Lucknow (Indien), Phys. Inst. der Universität, 22. April 1924.

Die Absorptionsspektren von Vanadium, Titan und Scandium.

Von **H. Gieseler** und **W. Grotrian** in Potsdam.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 23. Mai 1924.)

Unter Benutzung eines elektrischen Ofens nach dem Muster der Öfen von A. King werden die Absorptionslinien der Dämpfe von Vanadium, Titan und Scandium bei 2000° C ermittelt. Die quantentheoretische Deutung dieser Ergebnisse gelingt unter Benutzung der bisher bekannten Gesetzmäßigkeiten in den Bogenspektren dieser Elemente, die einer kritischen Durchsicht unterzogen und insbesondere bei Titan durch Angabe neuer Multipletts vervollständigt werden. Das Resultat der quantentheoretischen Deutung ist am Schluß der Arbeit zusammengefaßt.

Die Analyse der komplizierten, linienreichen Spektren hat in der letzten Zeit ganz erhebliche Fortschritte gemacht, die im wesentlichen als Ausbeute der Erkenntnis von der sogenannten Multiplettstruktur der meisten dieser Spektren zu betrachten sind. Ein besonderes Interesse hat sich dabei den Elementen von Sc ($Z = 21$) bis Ni ($Z = 28$) zugewandt, weil bei diesen im periodischen System der Elemente nach Bohr zum ersten Male der Fall eintritt, daß sich eine innere Elektronengruppe — in diesem Falle die dreiquantigen Elektronen — vervollständigt. Aus der Analyse der Spektren dieser Elemente sind sicher wichtige Aufschlüsse über die Bindungsmöglichkeiten dieser Elektronen zu erwarten, über die wir bisher nur wenig wissen. Von besonderem Interesse ist hierbei die Frage nach der Bindung der Elektronen im Normalzustande des betreffenden Atoms. Vorausgesetzt, daß die Struktur des Bogenspektrums durch Einordnung der stärksten Linien in Multipletts wenigstens einigermaßen geklärt ist, kann man über die Quantenzahlen der Bahn des im Normalzustande am lockersten gebundenen Elektrons Aufschluß erhalten durch Aufsuchen der Absorptionslinien im unerregten, einatomigen Dampfe des betreffenden Elementes. Derartige Versuche sind für eine Reihe von Elementen von verschiedenen Seiten ausgeführt und vor allem von A. King[1]) auch auf die schwer schmelzbaren Metalle der Eisengruppe ausgedehnt

[1]) Die zahlreichen diesbezüglichen Arbeiten von King sind im Astrophys. Journ. und in den Contributions des Mount Wilson Observatoriums zu finden.

worden. King hat aber seine Versuche wesentlich zur Temperaturklassifikation der Linien benutzt, ohne sie in dem genannten Sinne zu deuten. Da es für die sichere Ermittlung der Absorptionslinien des unerregten Atoms wichtig ist, bei möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten, so ist es trotz der Arbeiten von King nicht zwecklos, neue Experimente anzustellen. Bei der Untersuchung von Eisendampf führten derartige Versuche, die unabhängig von v. Angerer und Joos[1]) und von uns[2]) ausgeführt wurden, zu dem sicheren Resultat, daß ein d-Term des Quintettsystems im Normalzustande der Bindung des lockersten Elektrons entspricht, so daß man für dieses die Bindung in einer 3_2-Bahn annehmen muß. Wir haben nun neuerdings unsere Versuche auch auf die Elemente V, Ti und Sc ausgedehnt, weil nunmehr auch bei diesen Elementen die Vorbedingung für die Deutung der Absorptionsversuche, nämlich die Einordnung der stärksten Linien in Multipletts, erfüllt ist. Da, wo die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten für den vorliegenden Zweck noch nicht ausreichte, haben wir diese so weit zu ergänzen versucht, wie es hierfür erforderlich ist.

Bei der Untersuchung dieser sehr schwer schmelzbaren Metalle kann ein evakuiertes Quarzrohr, wie es noch bei Eisen mit Erfolg benutzt wurde, nicht mehr Verwendung finden, da der Dampfdruck dieser Metalle bei den mit Quarzrohr erreichbaren Temperaturen bis zu 1250° noch viel zu klein ist, um eine Absorption bemerkbar zu machen. Dank dem Entgegenkommen von Herrn Prof. E. Freundlich waren wir aber in der Lage, diese Versuche an dem im Laboratorium des Einsteinturmes aufgestellten elektrischen Ofen, der nach dem Muster der Öfen von King gebaut ist, auszuführen. Auf einem Schiffchen aus Graphit liegend werden die betreffenden Metalle[3]) in das Graphitrohr des Ofens eingeführt. Dieser wurde bis auf einige Millimeter Druck evakuiert und dann erhitzt. Die verwendeten Temperaturen lagen bei etwa 2000°. Bei dieser Temperatur ist die im Ofen vorhandene Dampfmenge gerade hinreichend, um die Absorption gut nachweisbar zu machen für solche Linien, die in Absorption vom Normalzustande oder von nur schwach angeregten Zuständen des Atoms ausgehen. Da die Versuche wegen der sonst noch im Einsteinturme im Gange befindlichen Arbeiten nicht zu lange aus-

---

[1]) A. v. Angerer und G. Joos, Naturwissensch. **12**, 140, 1924.

[2]) H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **22**, 245, 1924.

[3]) Da metallisches Sc nicht zu bekommen war, wurde in diesem Falle reines Sc_2O_3 in den Ofen eingeführt. Für die Überlassung des Sc_2O_3 sind wir Herrn Prof. G. Eberhard zu besonderem Danke verpflichtet.

gedehnt werden konnten, beschränkten wir uns auf die Beobachtung bei einer Temperatur. Als kontinuierliche Lichtquelle diente wieder die bereits früher beschriebene Wolframglühlampe, zur Aufnahme der Spektren benutzten wir im Sichtbaren und Ultraviolett bis etwa 3700 Å.-E. die provisorische Gitteraufstellung im Einsteinturme (Plangitter in Autokollimationsanordnung mit Linse von 4 m Brennweite) mit einer Dispersion von 4 Å.-E. pro Millimeter in der ersten Ordnung, für das weitere Ultraviolett einen Quarzspektrographen von Steinheil. Da das Graphitrohr des Ofens natürlich nicht ganz frei von metallischen Beimengungen war, so erschienen bei der relativ hohen Temperatur eine Reihe von Absorptionslinien, die nicht dem betreffenden Element, sondern Verunreinigungen zuzuschreiben waren. Insbesondere erschienen sowohl auf den Titan- wie den Scandiumaufnahmen die Vanadiumlinien in Absorption, so daß es nicht nötig war, besondere Aufnahmen zu machen, bei denen metallisches Vanadium in den Ofen eingeführt wurde. Außerdem waren Ca, Al und Fe sehr stark vertreten. Da diese Linien sich stets identifizieren ließen, so störten sie im allgemeinen nicht. Nur im Falle des Titan fällt eine zwischen 3000 und 2900 Å.-E. liegende Gruppe von Linien so nahe mit Eisenlinien zusammen, daß es bei der in diesem Wellenbereich relativ kleinen Dispersion unseres Quarzspektrographen nicht möglich war zu entscheiden, ob es sich um Titan- oder Eisenlinien handelt. Von Aluminium erschienen, wie zu erwarten, die Linien der beiden Nebenserien in Absorption. Da bei der früher vorgenommen Untersuchung der Absorptionsspektren der Erdmetalle[1]) Aluminium im Quarzrohr nicht zur Verdampfung gebracht werden konnte, dürfte durch dies Nebenergebnis der vorliegenden Untersuchung die Behauptung sichergestellt sein, daß bei Al wie bei den anderen Erdmetallen der Term $2p_2$ dem Normalzustande entspricht. Wir gehen nun zur Besprechung der Ergebnisse unserer Absorptionsversuche bei den Elementen V, Ti und Sc über.

Vanadium. Die im Vanadiumdampf bei 2000° gefundenen Absorptionslinien sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In der ersten Kolonne stehen die Wellenlängen in internationalen Ångströmeinheiten, in der zweiten die Intensitäten der Linien in Absorption, wie wir sie aus unseren Platten entnehmen[2]), in der dritten Kolonne die Temperaturklassen nach King. Auf die beiden letzten Kolonnen werden wir noch weiter unten zurückkommen.

---

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922.

[2]) Es bedeutet: s. st. = sehr stark, st. = stark, m. st. = mittelstark, schw. = schwach, s. schw. = sehr schwach.

Tabelle 1.

Wellenlänge in internationalen Ångströmeinheiten	Intensität in Absorption	Temperaturklasse nach King	Kombination	Bezeichnung des Multipletts
6251,81	schw.	I	$\bar{d}^{7}_{/2} - d'^{7}_{/2}$	G. 2
6243,08	schw.	I	$\bar{d}^{9}_{/2} - d'^{9}_{/2}$	
4881,55	st.	I	$F^{9}_{/2} - D'^{7}_{/2}$	L. d. 1; M. 2
4875,47	st.	I	$F^{7}_{/2} - D'^{5}_{/2}$	
4864,73	st.	I	$F^{5}_{/2} - D'^{3}_{/2}$	
4851,51	st.	I	$F^{3}_{/2} - D'^{1}_{/2}$	
4594,10	m. st.	I	$F^{9}_{/2} - G'^{11}_{/2}$	L. h; M. 1
4586,37	st.	I	$F^{7}_{/2} - G'^{9}_{/2}$	
4580,40	schw.	I	$F^{5}_{/2} - G'^{7}_{/2}$	
4577,17	schw.	I	$F^{3}_{/2} - G'^{5}_{/2}$	
4460,35	m. st.	I	$\bar{d}^{9}_{/2} - \bar{p}'^{7}_{/2}$	L. IV; M. 15
4459,82	m. st.	I	$\bar{d}^{7}_{/2} - \bar{p}'^{5}_{/2}$	
4444,26	schw.	I	$\bar{d}^{5}_{/2} - \bar{p}'^{3}_{/2}$	
4437,90	schw.	I	$\bar{d}^{3}_{/2} - \bar{p}'^{1}_{/2}$	
4408,52	st.	I	$\bar{d}^{1}_{/2} - \bar{f}'^{1}_{/2}$ u. $\bar{d}^{3}_{/2} - \bar{f}'^{3}_{/2}$	L. V; M. 16
4408,21	st.	I	$\bar{d}^{5}_{/2} - \bar{f}'^{5}_{/2}$	
4407,66	st.	I	$\bar{d}^{7}_{/2} - \bar{f}'^{7}_{/2}$	
4406,65	st.	I	$\bar{d}^{9}_{/2} - \bar{f}'^{9}_{/2}$	
4400,59	schw.	II	$\bar{d}^{1}_{/2} - \bar{f}'^{3}_{/2}$	
4395,24	m. st.	II	$\bar{d}^{3}_{/2} - \bar{f}'^{5}_{/2}$	
4389,99	m. st.	II	$\bar{d}^{5}_{/2} - \bar{f}'^{7}_{/2}$	
4384,73	st.	II	$\bar{d}^{7}_{/2} - \bar{f}'^{9}_{/2}$	
4379,24	s. st.	II	$\bar{d}^{9}_{/2} - \bar{f}'^{11}_{/2}$	
4352,89	m. st.	I	$F^{9}_{/2} - \bar{F}'^{9}_{/2}$	M. 4
4341,02	schw.	I	$F^{7}_{/2} - \bar{F}'^{7}_{/2}$	
4332,83	schw.	I	$F^{5}_{/2} - \bar{F}'^{5}_{/2}$	
4330,03	schw.	I	$F^{3}_{/2} - \bar{F}'^{3}_{/2}$	
4134,50	m. st.	I	$\bar{d}^{9}_{/2} - d'^{11}_{/2}$	M. 9
4132,02	st	I	$\bar{a}^{7}_{/2} - d^{5}_{/2}$	
4128,08	st.	I	$\bar{d}^{5}_{/2} - d'^{3}_{/2}$	
4123,48	st.	I	$\bar{a}^{3}_{/2} - d'^{1}_{/2}$	
4116,70	schw.	I^{A}	$\bar{d}^{3}_{/2} - d^{5}_{/2}$	
4116,48	m. st.	I	$\bar{d}^{5}_{/2} - d'^{5}_{/2}$	
4115,18	st.	I	$\bar{d}^{7}_{/2} - d'^{7}_{/2}$	
4111,79	s. st.	I	$\bar{d}^{9}_{/2} - d'^{9}_{/2}$	
4109,78	schw.	I	$\bar{d}^{1}_{/2} - d'^{3}_{/2}$	
4105,17	st.	I	$\bar{a}^{3}_{/2} - d'^{5}_{/2}$	
4099,80	st.	I	$\bar{d}^{5}_{/2} - d'^{7}_{/2}$	
4092,69	m. st.	I	$\bar{d}^{7}_{/2} - d'^{9}_{/2}$	

Fortsetzung der Tabelle 1.

Wellenlänge in internationalen Ångströmeinheiten	Intensität in Absorption	Temperaturklasse nach King	Kombination	Bezeichnung des Multipletts
3892,86	m. st.	I	$F_{7/2} - \bar{F}^{II}_{5/2}$	L. a; M. 6
3855,37	m. st.	I	$F_{3/2} - \bar{F}^{II}_{3/2}$	
3890,19	m. st.	I	$F -$?	?
3855,86	m. st.	I	$F_{9/2} - D^{II}_{7/2}$	C. 23
3813,50	m. st.	II	$(\bar{d}_{3/2} - d^{III}_{3/2})$ u. $F_{5/2} - D^{II}_{5/2}$	G. 1 und C. 23
3795,96	m. st.	II	$(\bar{d}_{5/2} - d^{III}_{5/2})$ u. $F_{5/2} - D^{II}_{7/2}$	
3807,51	m. st.	I	$\bar{d}_{1/2} - d^{III}_{3/2}$	—
3703,57	schw.	II	$\bar{d}_{5/2} - \bar{p}^{II}_{7/2}$	L. e
3185,40	m. st.	II	$F_{9/2} - G^{II}_{11/2}$	M. 14
3184,00	m. st.	II	$F_{7/2} - G^{II}_{9/2}$ u. $F_{3/2} - G^{II}_{5/2}$	
3183,42	m. st.	II	$F_{5/2} - G^{II}_{7/2}$	
2923,63	schw.	—	$F_{9/2} - D^{III}_{7/2}$	M. 11
2914,92	schw.	—	$F_{7/2} - D^{III}_{5/2}$	

Über die Gesetzmäßigkeiten im Spektrum des Vanadiums liegen bereits verschiedene Arbeiten vor, die es ermöglichen, die Zugehörigkeit der meisten Absorptionslinien zu bestimmten Multipletts sofort anzugeben. Zunächst hat W. F. Meggers [1]) 15 Multipletts angegeben, aber ohne dieselben quantentheoretisch zu deuten. O. Laporte [2]) hat dann in zwei Arbeiten unabhängig von Meggers teils dieselben, teils neue Multipletts analysiert und gleichzeitig gezeigt, daß es sich um Quartetts und Sextetts handelt. Schließlich hat sich auch A. Catalán [3]) mit den von den beiden erstgenannten Autoren angegebenen Multipletts beschäftigt, ohne aber, abgesehen von einem neuen Multiplett, wesentlich Neues hinzuzufügen. Wir haben die von den genannten Autoren angegebenen Multipletts noch um zwei vermehrt, die für die Deutung unserer Absorptionsversuche von Wichtigkeit sind.

Die Landésche Intervallregel gibt für die Aufspaltungen der neuen Niveaugruppe d^{II}:

$$113{,}8 : 91{,}3 : 67{,}0 : 41{,}0 = 9 : 7{,}2 : 5{,}3 : 3{,}2.$$

[1]) W. F. Meggers, Journ. Washington Acad. **13**, 317, 1924.
[2]) O. Laporte, Naturw. **11**, 779, 1923; Phys. ZS. **24**, 510, 1923.
[3]) H. Catalán, An. d. l. Soc. Española d. Fis. y Quim. **22**, 72, 1924.

Multiplett G. 1		$\bar{d}$	Kombination $\bar{d} - d''$		
$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$	
			25, I	50, II	
			3778,68	3794,96	
			26456,99 −113,90	−26343,09	$^9/_2$
			172,67	172,34	
		20, I	25, I	15, I	
		3790,33	3803,47	3819,98	
		26375,62 −91,30	−26283,49 −113,57	−26170,75	$^7/_2$
		133,65	133,56		
	25, I	15, I	15, I		
	3799,90	3809,61	3822,90		
	26309,07 −67,10	−26241,97 −91,21	−26150,76		$^5/_2$
	93,84	93,46			
20, I	60, II	15, I			
3807,51	3813,49	3823,28			
26256,44 −41,21	−26215,23 −66,72	−26148,51			$^3/_2$
55,18	54,82				
10, I	15, I				
3815,53	3821,49				
26201,26 −40,85	−26160,41				$^1/_2$

d''

Das zweite von uns gefundene Multiplett ist:

Multiplett G. 2		$\bar{d}$	Kombination $\bar{d} - d'$		
$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^7/_2$	$^9/_2$	
			30, I	30, I	
			6199,17	6243,08	
			16126,74 −113,42	−16013,32	$^9/_2$
			135,77	135,77	
		30, I	30, I	15, I	
		6216,34	6251,81	6296,48	
		16082,21 −91,24	−15990,97 −113,42	−15877,55	$^7/_2$
		104,04	104,16		
	30, I	8, II A	20, I		
	6230,71	6256,82	6292,81		
	16045,11 −66,94	−15978,17 −91,36	−15886,81		$^5/_2$
	71,28	71,90			
15, I	8, II A (d)	20, I			
6242,81	6258,52	6285,11			
16014,02 −40,19	−15973,83 −67,56	−15906,27			$^3/_2$
40,19	40,93				
8, II A (d)	15, I				
6258,52	6274,59				
15973,83 −40,93	−15932,90				$^1/_2$

d'

Intervallregel:

$$135{,}77 : 104{,}10 : 71{,}90 : 40{,}19 = 9 : 6{,}9 : 4{,}8 : 2{,}7.$$

In diesem Multiplett ist die Linie 6258,52 doppelt verwendet. Es liegt dies daran, daß die kleinsten Differenzen in den beiden Niveaugruppen nahezu übereinstimmen. Wir vermuten, daß die Linie auch in der Tat doppelt ist.

Um einen Überblick zu gewinnen über den Zusammenhang zwischen den bisher bekannten Multipletts, geben wir in Fig. 1 eine graphische Darstellung der Energieniveaus in der nach Sommerfeld üblichen Form. Dabei ist, wie wir das auch schon bei der Darstellung des Eisenspektrums getan hatten [1]), der Übersichtlichkeit wegen jede Niveaugruppe nur durch eine einzige Horizontallinie gekennzeichnet. An deren linker Seite ist die Bezeichnung der Niveaugruppe angegeben, wobei wir für das Quartettsystem durchweg große, für das Sextettsystem kleine lateinische Buchstaben benutzen. Unsere Bezeichnungen weichen etwas von denen von Laporte ab, weil dieselben auch in dessen beiden Arbeiten nicht einheitlich gewählt sind

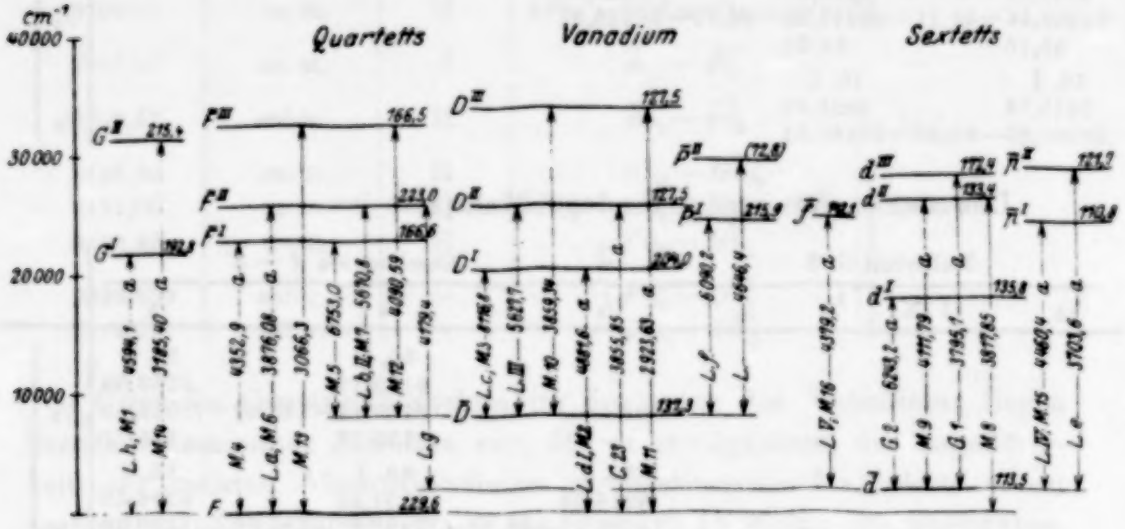


Fig. 1.

und deshalb nicht beibehalten werden können. Wir haben bei unseren Bezeichnungen dagegen die von Laporte [2]) bei der Analyse des Eisenspektrums eingeführte Unterscheidung zwischen gestrichenen und ungestrichenen Termen durchgeführt, die sich hier durchgehend bewährt. An der rechten Seite jeder Horizontallinie ist der Betrag der größten in der Niveaugruppe vorkommenden Aufspaltung angegeben. An den vertikalen Verbindunglinien zwischen den Niveaus ist zunächst die Bezeichnung [3]) des diesem Übergange entsprechenden

[1]) H. Gieseler u. W. Grotrian, l. c.

[2]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924.

[3]) Bei der Bezeichnung des Multipletts bedeutet: M. = Meggers, L. = Laporte, C. = Catalán, G. = Gieseler und Grotrian. Die hinter dem Namen angegebene Zahl bzw. der Buchstabe entspricht der Numerierung des Multipletts in der Arbeit des betreffenden Verfassers. Ist das Multiplett von mehreren Autoren angegeben, so sind beide genannt, z. B. L. IV, M. 15.

Multipletts und weiterhin die Wellenlänge der Linie angegeben, die Übergängen zwischen den größten Werten der inneren Quantenzahl entspricht und im allgemeinen die stärkste des betreffenden Multipletts ist. Ein hinter dieser Wellenlänge angebrachtes „a" bedeutet, daß wir eine oder mehrere Linien dieses Multipletts in Absorption beobachtet haben.

Die Fig. 1 zeigt nun, daß die tiefste Niveaugruppe — also größten Termwerten entsprechend — die mit *F* bezeichnete Niveaugruppe des Quartettsystems ist. Relativ nahe über ihr, und zwar um 2112,3 cm^{-1} (0,26 Volt entsprechend) höher liegt die Niveaugruppe *d* des Sextettsystems. Prüfen wir nun, zu welchen Multipletts unsere Absorptionslinien gehören, so erkennt man zunächst als Überblick aus der Fig. 1, daß fast alle Multipletts, für die eine dieser beiden Gruppen das Anfangsniveau in Absorption darstellen würde, mit einem „a" versehen sind. Eine Ausnahme macht nur das Multiplett M. 13, dessen Linien aber auch in Emission so schwach sind, daß sie in Absorption wohl ihrer geringen Intensität wegen nicht beobachtet sind, und die Multipletts L. g und M. 8. Dies sind die Interkombinationsmultipletts zwischen Sextett- und Quartettsystem und es ist anzunehmen, daß für diese die Übergangswahrscheinlichkeiten zu klein sind, als daß die Linien bei unserer Anordnung in Absorption beobachtet werden könnten. Die Einzelheiten über die Zahl und die spezielle Kombinationsbezeichnung der Linien, die wir in Absorption gefunden haben, ist aus der Tabelle 1 zu entnehmen, in der in der vierten Kolonne die genaue Kombination und in der fünften Kolonne die Bezeichnung des Multipletts, zu dem die Linien gehören, angegeben sind. Man sieht aus der Tabelle auch deutlich, daß tatsächlich sämtliche Absorptionslinien in bekannte Multipletts eingeordnet sind, mit Ausnahme der Linie $\lambda = 3890{,}19$. Aber auch diese Linie gehört sicher zu einem Multiplett, das in Absorption von der *F*-Niveaugruppe ausgeht, denn wie die folgende kleine Tabelle 2 zeigt, lassen sich zwei weitere Linien finden, die gegen 3890,19 die Frequenzdifferenzen 229 und 186 der *F*-Gruppe besitzen.

Tabelle 2.

12 I		25 I		10 I
3 862,24		3 890,19		3 925,25
25 884,41	—185,99—	25 698,42	—229,47—	25 468,95

Das ganze Multiplett, zu dem diese Linien gehören, würde sich sicher auffinden lassen.

Aus dem Ergebnis unserer Absorptionsversuche läßt sich nun ohne weiteres der Schluß ziehen, daß die Niveaugruppe *F* des Quartettsystems den größten Termwerten entspricht, die überhaupt im Bogen-

spektrum des Vanadiums vorkommen. Wenn noch größere Terme vorhanden wären, so könnten die ihnen entsprechenden Niveaus nicht wesentlich tiefer liegen, als die Gruppen F und d. Denn sonst wäre es ausgeschlossen, daß die von diesen beiden Niveaugruppen ausgehenden Linien in Absorption erscheinen, so wie wir sie tatsächlich beobachtet haben. Nur wenig tiefer liegende Niveaus müßten sich aber durch Absorptionslinien in dem von uns untersuchten Spektralbereiche unbedingt bemerkbar machen. Es scheint uns also sicher, daß dem tiefsten Niveau der Niveaugruppe F, also dem Niveau $F_{3/2}$, der Normalzustand des Vanadiumatoms entspricht. Daraus schließen wir, daß das lockerst gebundene Elektron des Vanadiumatoms im Normalzustande in einer azimutal vierquantigen Bahn und also wohl sicher in einer 4_4-Bahn umläuft.

Eine Bestimmung der Absolutwerte der Terme und damit auch eine Berechnung einer Ionisierungsspannung läßt sich unseres Erachtens bisher nicht ausführen. Gegen die von Laporte [1]) ausgeführte Berechnung möchten wir dieselben Bedenken geltend machen, die wir kürzlich [2]) für das Eisenspektrum näher ausgeführt haben.

Titan. In Titandampf erhielten wir bei etwa 2000° die in Tabelle 3 angegebenen Absorptionslinien.

Zur Deutung dieses Ergebnisses müssen wir uns nun mit der Struktur des Titanspektrums beschäftigen. Bisher ist darüber nur wenig bekannt. C. C. Kiess und H. K. Kiess [3]) geben zehn Multipletts an, die die Grundlage bilden für die weitere Entwirrung des Spektrums. Catalán [4]) gibt für einen Teil dieser Multipletts die quantentheoretische Deutung und kommt zu dem Resultat, daß es sich bei den Multipletts von Kiess um Tripletts und Quintetts handelt. Auf Grund der Landéschen Intervallregel und unter Heranziehung der wenigen bekannten Zeemaneffekte kommt er auch zu einer Zuordnung von azimutalen und inneren Quantenzahlen für die meisten der von Kiess und Kiess gefundenen Multipletts. Wir haben nun die Multipletts von Kiess und Kiess einer Prüfung unterzogen und dabei festgestellt, daß mehrere von ihnen nicht richtig angegeben sind, wir haben weiterhin einige neue Multipletts analysiert, die für die Deutung der Absorptionslinien von Wichtigkeit sind und haben dann vor allem den Zusammenhang gefunden zwischen den Niveaus des Quintett- und Triplettsystems. Dieser Zusammen-

---

[1]) O. Laporte, l. c.

[2]) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **25**, 165, 1924.

[3]) C. C. Kiess und H. K. Kiess, Journ. Washington Acad. of Sciences **13**, 270, 1923.

[4]) A. Catalán, An. Soc. Española **21**, 464, 1923.

Tabelle 3.

Wellenlänge Rowlandsystem nach Exner und Haschek	Intensität in Absorption	Temperaturklasse nach King	Nummer des Multipletts	Kombination
5252,23	s. schw.	I A	1	$F_4 - \overline{F}^{\prime}_3$
5219,86	s. schw.	I A	1	$F_3 - \overline{F}^{\prime}_2$
5210,59	st.	I	1	$F_4 - \overline{F}^{\prime}_4$
5193,12	st.	I	1	$F_3 - \overline{F}^{\prime}_3$
5173,92	st.	I	1	$F_2 - \overline{F}^{\prime}_2$
5152,35	schw.	I A	1	$F_3 - \overline{F}^{\prime}_4$
5147,63	schw.	I A	1	$F_2 - \overline{F}^{\prime}_3$
5064,79	m. st.	I	13	$F_4 - D^{\prime}_3$?
5040,14	m. st.	I	13	$F_3 - D^{\prime}_2$?
5025,01	s. schw.	II	7	$f_2 - g_2$
5023,02	s. schw.	II	7	$f_3 - g_3$
5020,20	schw.	II	7	$f_4 - g_4$
5014,39	m. st.	II	7	$f_1 - g_2$
5007,35	schw.	II	7	$f_2 - g_3$
4999,68	schw.	II	7	$f_3 - g_4$
4991,24	m. st.	II	7	$f_4 - g_5$
4981,93	m. st.	II	7	$f_5 - g_6$
3998,80	m. st.	II	2	$F_4 - \overline{F}^{\prime\prime}_4$
3989,94	m. st.	II	2	$F_3 - \overline{F}^{\prime\prime}_3$
3981,95	schw.	II	2	$F_2 - \overline{F}^{\prime\prime}_2$
3958,39	s. schw.	II	3	$F_4 - D^{\prime\prime}_3$
3956,50	s. schw.	II	3	$F_3 - D^{\prime\prime}_2$
3948,87	schw.	II	3	$F_2 - D^{\prime\prime}_1$
3947,98	schw.	II	?	$F_3 -$?
3753,00	m. st.	—	4	$F_4 - \overline{F}^{\prime\prime\prime}_4$
3741,25	m. st.	—	4	$F_3 - \overline{F}^{\prime\prime\prime}_3$
3729,97	m. st.	—	4	$F_2 - \overline{F}^{\prime\prime\prime}_2$
3653,64	st.	—	5	$F_4 - G_5$
3642,81	st.	—	5	$F_3 - G_4$
3635,61	st.	—	5	$F_2 - G_3$
3370,61	m. st.	—	—	—
2956,27 (? Fe)	st.	—	6	$F_4 - \overline{F}^{\prime\prime}_4$
2948,37 (? Fe)	st.	—	6	$F_3 - \overline{F}^{\prime\prime}_3$
2942,12 (? Fe)	m. st.	—	6	$F_2 - \overline{F}^{\prime\prime}_2$
2646,71	schw.	—	12	$F_4 - D^{\prime\prime\prime}_3$
2644,35	schw.	—	12	$F_3 - D^{\prime\prime\prime}_2$
2641,20	schw.	—	12	$F_2 - D^{\prime\prime\prime}_1$
2632,53	schw.	—	12	$F_2 - D^{\prime\prime\prime}_2$
2631,65	schw.	—	12	$F_3 - D^{\prime\prime\prime}_3$
2620,05	schw.	—	11	$F_4 - \overline{F}^{\prime}_3$
2611,39	m. st.	—	11	$F_4 - \overline{F}^{\prime}_4$
2605,25	schw.	—	11	$F_3 - \overline{F}^{\prime}_3$

hang wird durch zwei Interkombinationsmultipletts sichergestellt. Auf eine sehr viel weitergehende Vervollständigung der Analyse des Spektrums haben wir uns aber deshalb nicht eingelassen, weil die bisher vorliegenden Wellenlängenmessungen und Zeemaneffekte hierfür völlig unzulänglich sind, und weil wir aus dem Annual Report des Mount Wilson-Observatoriums für 1923 entnehmen, daß dies Problem dort anscheinend in großzügiger Form unter Benutzung neuer umfangreicher Messungen in Angriff genommen und zum Teil wohl schon beendet ist. Eine ausführliche Publikation darüber liegt aber unseres Wissens bisher nicht vor. Soweit wir aus den kurzen Angaben im Jahresbericht entnehmen können, stimmen unsere neueren Ergebnisse, speziell die Multipletts, die den Zusammenhang zwischen Quintetts und Tripletts geben, mit den Resultaten der Herren des Mount Wilson-Observatoriums überein. Wir halten es trotzdem nicht für überflüssig, unsere Resultate hier zu publizieren und möchten auch die Multipletts von Kiess und Kiess, soweit sie von diesen nicht richtig angegeben sind, hier nochmals zum Abdruck bringen. Die Wellenlängen geben wir nach Kaysers Handbuch noch im Rowlandschen System nach den Messungen von Exner und Haschek an, weil uns diese wesentlich besser zu sein scheinen als die Messungen von Kilby im internationalen System.

Multiplett 1 von Kiess und Kiess ist richtig. Catalán hat für dieses auf Grund der Landéschen Intervallregel und der für die stärksten Linien beobachteten Zeemaneffekte die Deutung gegeben, daß es sich um die Kombination zweier F-Terme des Triplettsystems handelt. Wir bezeichnen dieses Multiplett [1]) als $F - \overline{F}^1$. Die Termgruppe F hat die Aufspaltungen 216,7 und 170,1 cm^{-1}, die sehr häufig im Titanspektrum wiederkehren, und entspricht, wie wir weiterhin sehen werden, den größten im Bogenspektrum vorkommenden Termwerten. Da den größten Quantenzahlen innerhalb der Termgruppe die kleinsten Frequenzen entsprechen, so sind diese Niveaus, wie übrigens auch alle anderen die bisher bekannt sind, im Sinne von Sommerfeld als „regelrecht“ zu bezeichnen. Bei der Bezeichnung der zweiten Termgruppe $\overline{F}^1$ entspricht die I der Numerierung der vorkommenden gleichartigen Terme. Laufzahlen lassen sich bisher nicht angeben und auch eine Berechnung der Absolutwerte der Terme und damit der Ionisierungsspannung ist bisher nicht möglich. Der Strich über F entspricht wieder der von O. Laporte [2]) bei der Analyse des Eisenspektrums

[1]) Wir benutzen für das Triplettsystem durchweg große, für das Quintettsystem kleine lateinische Buchstaben.

[2]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1923.

eingeführten Unterscheidung zwischen gestrichenen und ungestrichenen Termen, die sich auch bei Titan unter Berücksichtigung der von Laporte gegebenen Auswahlregeln widerspruchslos durchführen läßt.

In Multiplett 2 von Kiess und Kiess sind unserer Ansicht nach die Linien 3982,54 und 4009,68 (Intern. E.) durch die Linien 3981,95 und 4009,12 (Rowl.) zu ersetzen. Man erkennt das sofort an der Intensität der Linien. Die Deutung des Multipletts als Kombination $F - \overline{F}^{II}$ verlangt, daß an der Stelle, wo Kiess und Kiess $\lambda = 3982{,}54$ (Int. 8) einsetzen, eine Linie von nahezu der gleichen Intensität wie $\lambda = 3989{,}94$ und 3998,80 (Int. 20) steht. $\lambda = 3981{,}77$ hat nun Int. 15. Daß die drei Linien $\lambda = 3998{,}80$, 3989,94 und 3981,95 in dieser Weise zusammengehören, schließen wir daraus, daß wir gerade diese in Absorption beobachtet haben, man erkennt es z. B. auch deutlich aus ihrem gleichartigen Verhalten bei der anomalen Dispersion, die von A. King[1]) gerade für Ti-Linien untersucht und in schönen Spektrogrammen wiedergegeben ist. Wir geben im folgenden das Schema dieses Multipletts, so wie wir es für richtig halten. Für jede Linie geben wir die Wellenlänge an, darunter die Frequenz und darüber die Intensität nach Exner und Haschek und die Temperaturklasse nach King. „a" bedeutet, daß wir diese Linie in Absorption beobachtet haben.

F						
2		3		4		
		8, II		20, II, a		
		3964,48		3998,80		
		25216,86	— 216,42 —	25000,44	4	
		160,86		161,22		
8, II		20, II, a		10, II		
3963,05		3989,94		4024,76		
25226,03	— 170,03 —	25056,00	— 216,78 —	24839,22	3	$\overline{F}^{I}$
119,77		119,90				
15, II, a		8, II				
3981,95		4009,12				
25106,26	— 170,16 —	24936,10			2	

Landésche Intervallregel (schon von Catalán angegeben):

$$216{,}7 : 170{,}1 = 4 : 3{,}1,$$
$$161{,}1 : 124{,}5 = 4 : 3{,}1.$$

Den Zeemaneffekt der beiden stärksten Linien entnehmen wir King[2]).

[1]) A. King, Astrophys. Journ. **45**, 254, 1917.
[2]) A. King, ebenda **30**, 1, 1909; **31**, 433, 1910.

λ	ber.	beob.
3998,80	(0) 1,25	(0) 1,29
3989,94	(0) 1,08	(0) 1,09

Der Zeemaneffekt von 3981,95 wird von King teils als vierfach, teils als dreifach angegeben. Es mag das daran liegen, daß die Effekte von den benachbarten Linien $\lambda = 3981{,}95$ und 3982,63 sich teilweise überdecken.

Multiplett 3 von Kiess und Kiess ist unseres Erachtens nicht richtig angegeben, aber auch wir kommen zu keiner ganz sicheren Entscheidung über seine endgültige Form. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß hier zwei Multipletts übereinanderliegen. Am wahrscheinlichsten scheint uns folgendes Schema, demzufolge wir das Multiplett als Kombination $F - D^{II}$ ansprechen würden.

F					
2		3		4	
2, III		8, II		15, II, a	
3898,64		3924,71		3958,39	
25642,74	— 170,35 —	25472,39	— 216,74 —	25255,65	3
204,69		204,58			
8, II		15, II, a			
3930,04		3956,50			
25437,85	— 170,14 —	25267,71			2 } D^{II}
121,27					
12, II, a					
3948,87					
25316,58					1

Intervallregel: $204{,}6 : 121 = 3 : 1{,}76$.

Der Zeemaneffekt ist für die drei stärksten Linien:

λ	ber.	beob.
3958,4	$\frac{(0)(1)(2)(3)\ 12\ 13 \ldots 18}{12}$	(0) 1,20
3956,5	$\frac{(0)(1)(2)\ 11\ 12\ 13\ 14\ 15}{12}$	(0) 0,85
3948,9	$\frac{(0)(1)\quad 3\ 4\ 5}{6}$	(0) 0,71

Die Zeemaneffekte stimmen zwar annähernd, aber doch nicht vollständig. Das kann wohl an den ungenügenden Beobachtungs-

daten liegen. Wir sind aber bei diesem Multiplett auch deshalb unserer Sache nicht ganz sicher, weil verschiedene starke Linien, vor allem $\lambda = 3921{,}61$ (5, II) und $\lambda = 3947{,}98$ (10, II), keine Einordnung finden. Da zwischen diesen Linien die Frequenzdifferenz 170,23 cm^{-1} besteht, vermuten wir, daß in dieser Gegend noch ein weiteres Multiplett liegt, in dem die F-Gruppe vorkommt. Das würde dann auch das Auftreten von $\lambda = 3947{,}98$ in Absorption erklären.

Multiplett 4 von Kiess und Kiess enthält zwei Linien, die als Funkenlinien zu betrachten sind und sicher nicht hierher gehören. Wir ersetzen es durch folgendes Multiplett und deuten es als Kombination $F - \overline{F}^{II}$.

F							
2		3		4			
		3		15, a			
		3722,73		3753,00			
		26854,41	— 216,58 —	26637,83		4	
		132,95		133,09			
5		15, a					
3717,52		3741,25		3771,84			
26892,06	— 170,60 —	26721,46	— 216,72 —	26504,74		3	$\overline{F}^{III}$
89,74		89,10					
8, a		3					
3729,97		3753,77					
26802,32	— 169,96 —	26632,36				2	

Intervallregel: $133{,}1 : 89{,}4 = 4 : 2{,}68$.

Der Zeemaneffekt ist nach den Beobachtungen von Purvis:

λ	ber.	beob.
3753,00	(0) 1,25	(0) 1,24
3741,25	(0) 1,08	(0) 1,11
3729,97	(0) 0,67	(0) 0,64

F							
2		3		4			
				15, a			
				3653,64			
				27362,22		5	
				135,78			
		15, a		4			
		3642,81		3671,85			
		27443,48	— 217,04 —	27226,44		4	G
		115,85		115,61			
15, a		3		1			
3635,61		3658,26		3687,53			
27497,91	— 169,28 —	27327,63	— 216,80 —	27110,83		3	

Multiplett 5 von Kiess und Kiess halten wir in der von ihnen gegebenen Form nicht für richtig und ersetzen es durch vorstehendes, das als Kombination $F - G$ zu deuten ist.

Intervallregel: $135{,}78 : 115{,}61 = 5 : 4{,}25.$

Zeemaneffekt nach den Beobachtungen von Purvis[1]):

λ	ber.	beob.
3653,64	$\frac{(0)(1)(2)(3)(4)\ \ 20\ 21\ 22 \ldots 28}{20}$	(0) 1,13
3642,81	$\frac{(0)(2)(4)(6)\ \ 57\ 59 \ldots 69}{60}$	(0) 1,02
3635,61	$\frac{(0)(1)(2)\ \ 7\ 8\ 9\ 10\ 11}{12}$	(0) 0,77

Da die Zeemantypen dieser Linien sehr kompliziert und in der Beobachtung nicht in Einzelkomponenten aufgelöst sind, scheint uns die Übereinstimmung genügend, besonders wenn man die durch die Pfeile angedeutete Intensitätsverteilung berücksichtigt. Die Intensität der Komponenten wächst in Richtung der Pfeile.

Multiplett 6 von Kiess und Kiess halten wir für richtig und deuten es, wie auch Catalán, als Kombination $F - \overline{F}^{IV}$ zwischen der immer wieder vorkommenden F-Termgruppe und einer neuen $\overline{F}^{IV}$ des Triplettsystems.

Multiplett 7 von Kiess und Kiess ist bis auf die Linie 5036,47, die zu streichen ist, richtig. Seine Deutung als Kombination $f - g$ des Quintettsystems ist bereits von Catalán gegeben, der auch auf die gute Gültigkeit der Landéschen Intervallregel und die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung für den Zeemaneffekt der Linie 5024,83 hingewiesen hat.

Multiplett 8 liegt im Ultraroten bei 8400 Å.-E. und ist unseres Erachtens richtig angegeben bis auf zwei Linien, die fehlen. Ihre Wellenlängen lassen sich zu 8336,70 und 8382,72 berechnen. Ob sie auch vorhanden sind, können wir nicht entscheiden, da uns das Zahlenmaterial der ultraroten Linien nicht zugänglich ist. Wir deuten dies Multiplett als Kombination $f - \overline{f}^{I}$ des Quintettsystems, obwohl die Landésche Regel nicht gut erfüllt ist. Es verhält sich

$$139{,}6 : 101{,}2 : 68{,}9 : 42{,}1 = 5 : 3{,}6 : 2{,}4 : 1{,}17.$$

[1]) Purvis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **14**, 41, 1906—1908.

Multiplett 9 ist unseres Erachtens einwandfrei. Seine Deutung als Kombination $f - \overline{f}^{\mathrm{II}}$ ist bereits von Catalán gegeben und durch den Hinweis auf die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung für die Intervallregel und die Zeemaneffekte gestützt worden.

Multiplett 10 von Kiess und Kiess halten wir nicht für richtig. Wir haben uns aber mit seiner Umdeutung nicht weiter beschäftigt, da es für die Deutung unserer Absorptionsversuche keine Rolle spielt.

Den Multipletts von Kiess und Kiess fügen wir nun noch fünf weitere hinzu, die für die Deutung der Absorptionsversuche wichtig sind.

Multiplett 11. Dies liegt im Ultravioletten bei 2600 Å.-E., ist eine Kombination $F - \overline{F}^{\mathrm{V}}$ des Triplettsystems.

F					
2		3		4	
		1		2, a	
		2596,68		2611,89	
		38499,9	— 216,8 —	38283,1	4
		126,6		126,2	
1		2,a		1, a	
2593,75		2605,25		2620,05	
38543,8	— 170,0 —	38373,3	— 216,7 —	38156,6	3 $\overline{F}^{\mathrm{V}}$
92,9		92,7			
1		1			
2600,02		2611,56			
38450,4	— 169,8 —	38280,6			2

Die Intervallregel gibt

$$126{,}6 : 92{,}8 = 4 : 2{,}9.$$

Multiplett 12 liegt nach etwas längeren Wellen als Multiplett 11. Wir deuten es als Kombination $F - D^{\mathrm{III}}$ des Triplettsystems.

F					
2		3		4	
1 a		1 a		2 a	
2620,03		2631,65		2646,71	
38156,14	— 168,43 —	37987,71	— 216,23 —	37771,48	3
181,12		182,53			
1 a		2 a			
2632,53		2644,35			
37975,02	— 169,84 —	37805,18			2 D^{III}
124,76					
2 a					
2641,20					
37850,26					1

Die Intervallregel gibt

$$182 : 125 = 3 : 2{,}06.$$

Die Linie $\lambda = 2620{,}03$ kommt nach unserer Anordnung in beiden Multipletts 11 und 12 vor. Wir vermuten, daß sie in Wirklichkeit doppelt ist, zumal da in Multiplett 12 die Frequenzdifferenz nicht ganz genau stimmt.

Bei Multiplett 13, das nun folgt, kommen wir zu keiner ganz sicheren Entscheidung über seine Struktur. Wir halten es aber für das wahrscheinlichste, daß es sich um eine Kombination $F - D^1$ handelt, obwohl zwei Linien, eine starke und eine schwache (letztere als berechnet angegeben), fehlen.

F					
2		3		4	
ber.		2, I^A		10, I, a	
(4967,47		5009,79		5064,79	
20125,38)	— 170,00	— 19955,38	— 216,68	— 19738,70	3
120,02		120,17			
3, I^A		10, I, a			D^1
4997,27		5040,14			
20005,36	— 170,15	— 19835,21			2
?					1

Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß an die Stelle des ? die Linie 5014,39 (20, II) einzusetzen ist, die bereits im Multiplett 7 vorkommt. Wir schließen dies aus der Intensität der Linie 5014,39 in Absorption, die genau so stark ist wie die der beiden Linien 5040,14 und 5064,79. Da die Linie 5014,39 aber sicher auch zu

F					
2		3		4	
				(2) III^A	
				5419,41	
				18447,08	5
				139,67	
		6, I^A		(5) I^A	
		5396,80		5460,75	
		18524,35	— 216,94	— 18307,41	4
ber.		101,32		101,03	
		7, I^A		2	
(5376,84		5426,48		5491,06	
18593,13)	— 170,1	— 18423,03	— 216,65	— 18206,38	3
68,78		68,92			
6, I^A		5, II^A			
5396,80		5446,85			
18524,35	— 170,24	— 18354,11			2
42,13					
(5409,1					
18482,18)					
ber.					1

$\bar{I}^1$

Multiplett 7 gehört, so müßte sie mit einer ganz geringen Frequenzdifferenz doppelt sein. Die Entscheidung hierüber können nur neue sorgfältige Messungen und die Beobachtung des Zeemaneffektes ergeben.

Die beiden letzten Multipletts sind Kombinationsmultipletts, die den Zusammenhang zwischen dem Quintett- und Triplettsystem festlegen.

Multiplett 14 a. S. 17 ist die Kombination $F - \bar{f}^{I}$.

In diesem Multiplett ist die Linie 5396,80 doppelt verwendet und wir vermuten, daß sie auch tatsächlich doppelt ist und sich aus einer starken und einer schwachen zusammensetzt. Daß $\lambda = 5376{,}84$ nicht beobachtet ist, scheint uns verständlich, da die Linie schwach sein muß und in ein Wellenlängengebiet fällt, in dem die photographische Platte besonders unempfindlich ist. Dasselbe gilt für $\lambda = 5409{,}1$, wobei noch hinzukommt, daß sie dicht neben der starken Linie 5409,8 liegt und von dieser leicht überdeckt werden kann. Trotzdem halten wir dies Multiplett für sehr sicher, weil in ihm alle vorkommenden Frequenzdifferenzen schon von vornherein festgelegt sind.

Multiplett 15 ist die Kombination $F - \bar{f}^{II}$.

F				
2	3		4	
			1	
			3506,76	
			28506,60	5
			106,79	
	1		1	
	3493,44		3520,10	
	28616,89	— 217,08 —	28399,81	4
	85,49		85,62	
1	1		1	
3483,15	3503,91		3530,71	
28701,4 — 170,00 —	28531,40	— 217,21 —	28314,19	3 $\bar{f}^{II}$
	63,90			
	1			
ber.	3511,77			
(28637,5) — 170,00 —	28467,5			2
41,97				
1				
3496,05				
28595,53				1

In diesem Multiplett, das an sich schon aus schwachen Linien besteht, ist nur eine nicht beobachtet, so daß an seiner Richtigkeit kein Zweifel bestehen kann. Der schon durch Multiplett 14 gegebene Zusammenhang zwischen dem Quintett- und Triplettsystem wird durch

dies Multiplett aufs beste bestätigt. Weitere Kombinationsmultipletts haben wir bisher nicht finden können, obwohl sich die Wellenlängen der betreffenden Linien nun im voraus berechnen lassen. Es ist ja aber eine bekannte Tatsache, daß von den möglichen Kombinationslinien zwischen verschiedenen Multiplettsystemen viele zu schwach sind, um bei normalen Expositionszeiten beobachtet zu werden.

Einen Überblick über den Zusammenhang zwischen den bisher bekannten Multipletts gibt Fig. 2, die nach dem bei Fig. 1 Gesagten ohne weiteres verständlich sein dürfte. Die Multipletts sind mit den in der vorliegenden Arbeit angegebenen Nummern (M. 1, M. 2 usw.) versehen. Die Multipletts, von denen wir Linien in Absorption beob-

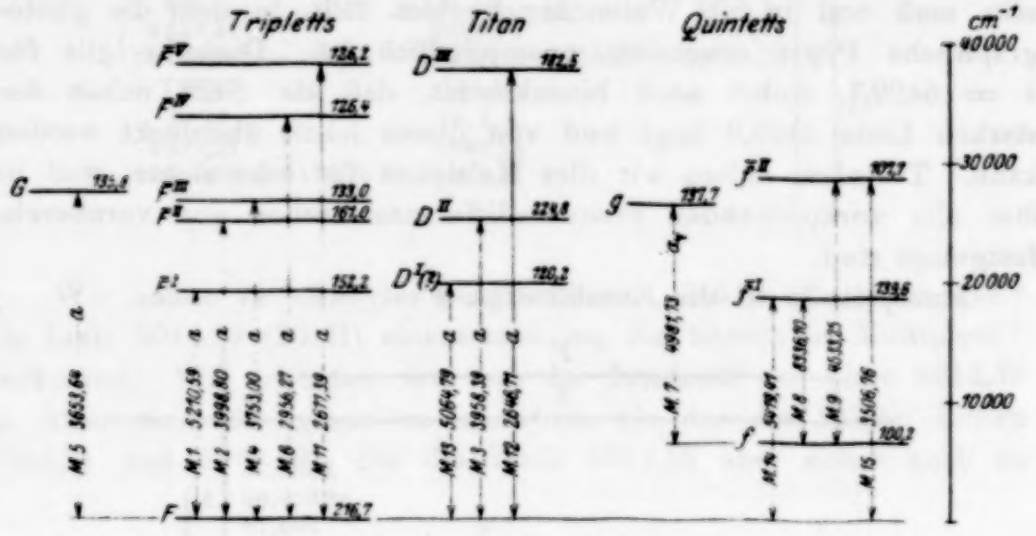


Fig. 2.

achtet haben, sind wieder durch ein „a“ gekennzeichnet. Man sieht, daß im Triplettsystem sämtliche Multipletts in Emission von höheren Energieniveaus zu der mit F bezeichneten Niveaugruppe führen. Im Quintettsystem spielt die Niveaugruppe f eine analoge Rolle. Die Kombinationsmultipletts 13 und 14 legen nun die Lage der Quintett- und Triplettniveaus relativ zueinander fest, und zwar liegt das Niveau f_1 des Quintettsystems um 6555,2 cm^{-1} (0,81 Volt entsprechend) höher als das Niveau F_2 des Triplettsystems. In diesem Punkte scheinen unsere Resultate übereinzustimmen mit denen des Mount Wilson-Observatoriums, soweit sich aus der kurzen Notiz im Jahresbericht desselben schließen läßt. Was nun die Deutung unserer Absorptionsversuche angeht, so können wir aus derselben mit großer Sicherheit schließen, daß der Termgruppe F des Triplettsystems die größten Termwerte zuzuordnen sind, so daß dem tiefsten Niveau F_2 der

Normalzustand des Atoms entspricht. Daß dies so ist, erkennt man sofort aus Fig. 2 bei Betrachtung der mit einem „a" versehenen Multipletts und aus der Tabelle 3, in der in der letzten Kolonne wieder die Kombinationsbezeichnungen der Absorptionslinien angegeben sind. Tatsächlich haben wir die stärksten Linien sämtlicher bisher analysierter Multipletts, für die der Anfangszustand des Absorptionsprozesses ein Niveau der Gruppe *F* ist, auch in Absorption beobachtet, mit Ausnahme der Kombinationsmultipletts 13 und 14, für deren Linien aber erfahrungsgemäß die Übergangswahrscheinlichkeit erheblich kleiner ist als für Linien ein und desselben Systems. Daß außerdem die stärksten Linien des Multipletts 7 noch schwach bis mittelstark in Absorption erscheinen, ist durchaus verständlich, da ja bei 2000° sich bereits ein merklicher Bruchteil der Atome in den um 0,8 Volt über dem Normalzustand gelegenen Niveaus der *f*-Gruppe befinden kann.

Hinsichtlich des Normalzustandes kommen wir also hier zu einem ganz analogen Resultat wie beim Vanadium. Aus der Tatsache, daß ein *F*-Term den größten Termwert besitzt, der überhaupt im Bogenspektrum des Titan vorkommt, müssen wir schließen, daß im Normalzustande das lockerst gebundene Elektron des Titanatoms in einer azimutal vierquantigen, und also auch hier wohl sicher in einer 4_4-Bahn gebunden ist.

Eine Festlegung der Absolutwerte der Terme und damit eine Berechnung der Ionisierungsspannung ist bisher nicht möglich, da es nicht gelingt, mehrere der Niveaugruppen zu einer Termfolge zusammenzufassen.

Scandium: Die von uns im Bereich von 6720 bis 2300° Å.-E. bei 2000° erhaltenen Absorptionslinien sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt.

Über die Gesetzmäßigkeiten im Spektrum des Scandiums liegen bisher zwei Arbeiten von Catalán[1]) vor. In der ersten wichtigeren Arbeit werden Dubletts, in der zweiten drei Multipletts eines Quartettsystems analysiert. Ein Kombinationszusammenhang zwischen dem Dublett- und Quartettsystem wird nicht angegeben. Wir haben uns auch nicht bemüht, denselben aufzufinden, da die Linien des Quartettsystems, wie man schon aus den Temperaturklassen von King schließen kann, höheren Anregungszuständen des Sc-Atoms entsprechen, und außerdem sämtliche Absorptionslinien sich als zum Dublettsystem gehörig erweisen. Was nun das letztere anbetrifft, so

[1]) A. Catalán, An. Soc. Esp. Fis. y Quim. **20**, 606, 1922 und **21**, 464, 1923.

gibt Catalán elf Liniengruppen von zwei, drei und vier Linien an, in denen ein großer Teil der stärksten Linien des Sc-Spektrums enthalten ist und die dadurch gekennzeichnet sind, daß in jeder dieser Gruppen die Frequenzdifferenz 168,5 cm^{-1} mindestens einmal vorkommt.

Tabelle 4.

Wellenlänge	Intensität in Absorption	Kombination nach Catalán	Kombination nach Verff.
6413,57	m. st.	$P - P^c$	$D - D^c$
6379,07	schw.		
6276,52	s. schw.	$P^c - P$	$D - D^c$
6259,20	st.		
6210,85	st.		
6305,94	s. st.	$P - P^b$	$D - D^b$
6240,00	st.		
5349,88	schw.	$D^c - P$	$D - P$
5343,13	schw.		
4791,74	schw.	$P - D^c$	$D - F^c$
4779,59	m. st.		
4758,34	m. st.		
4082,60	st.	$S - P$	$D - ?$
4054,71	st.		
4047,98	m. st.	$P - P^a$	$D - D^a$
4023,88	s. st.		
4020,60	s. st.		
3996,79	st.		
3933,59	st.	$P - D^b$	$D - F^b$
3912,03	st.		
3907,69	st.		
3273,79	m. st.	$P - D^a$	$D - F^a$
3270,08	m. st.		
3255,81	schw.		

Catalán nimmt an, daß diese Differenz die Differenz zweier P-Terme P_1 und P_2 ist und erklärt die von ihm gefundenen Liniengruppen als Kombinationen dieser P-Terme mit anderen Termen oder Termgruppen, wobei nach ihm folgende Typen von Kombinationen vorkommen: $S - P$; $P - D$; $D' - P$; $P - P'$; $P'' - P$. Dabei ist unter P immer die eben erwähnte Termgruppe mit der Aufspaltung 168,5 cm^{-1} zu verstehen. Man sieht hieraus, daß in den Kombinationen sowohl Terme vorkommen, die größer sind als die beiden P-Terme als auch solche, die kleiner sind. Das erstere ist nun aber mit dem Ergebnis unserer Absorptionsversuche nicht verträglich. Es ergibt sich nämlich, daß unsere Absorptionslinien, abgesehen von einigen schwachen Linien, identisch sind mit neun von diesen Liniengruppen, die Catalán gefunden hat[1]). Das ist aber nur verständlich,

[1]) Es erscheint bemerkenswert, daß das Resultat dieser Absorptionsversuche vorlag, ehe wir von der Catalánschen Arbeit Kenntnis erhielten.

wenn die P-Termgruppe, die in allen diesen Kombinationen vorkommt, die größten Termwerte besitzt, so daß alle Absorptionslinien von diesen Termen ausgehen. Wenn nämlich z. B., wie es Catalán angibt, die Linien 5349,49 und 5343,3 zu einer Gruppe $D - P$ gehörten, wo also $D > P$ wäre, so müßten diese Linien bei wesentlich niedrigeren Temperaturen bereits in Absorption herauskommen oder zum mindesten bei höheren Temperaturen stärker sein als Linien, die von den P-Termen selbst in Absorption ausgehen. Das ist aber keineswegs der Fall. Wir kommen also zu dem sehr sicheren Schluß, daß den beiden Termen mit der Aufspaltung 168,5 cm^{-1} die größten Termwerte zukommen. Wenn dies aber so ist, so müssen wir die von Catalán angeführten Gruppen so deuten, daß die in ihnen sonst noch vorkommenden Terme sämtlich kleiner sind als die Terme P_1 und P_2. Wir wollen hier auf die Einzelheiten der hierzu anzustellenden Überlegungen nicht eingehen, weil die Fragen, die dabei auftreten, sofort eindeutig entschieden werden, sobald Messungen des Zeemaneffektes vorliegen, was leider bisher nicht der Fall ist. Wir möchten nur darauf hinweisen, daß es nach unserer Ansicht plausibler erscheint, die Catalánsche Termgruppe mit der Aufspaltung 168,5 cm^{-1} nicht als P-Terme, sondern als D-Terme aufzufassen. Wir geben in der Tabelle 4 in der dritten Kolonne die von Catalàn herrührende Kombinationsbezeichnung, in der vierten Kolonne die von uns vorgeschlagene. Für unsere Annahme scheint auch die Überlegung zu sprechen, daß einem D-Term entsprechend im Normalzustande des Atoms das lockerste Elektron in einer 3_3-Bahn gebunden sein müßte. Dies Resultat wäre im Einklang mit den Vorstellungen von Bohr über die Vervollständigung der dreiquantigen Elektronengruppe, die beim Element Sc beginnt. Wenn wir also so auch zu keiner eindeutigen Entscheidung über die Zuordnung der Quantenzahlen kommen, so können wir aus unseren Absorptionsversuchen doch den sicheren Schluß ziehen, daß der größere der beiden Terme mit der Aufspaltung 168,5 cm^{-1} dem Normalzustande des Sc-Atoms entspricht.

Während also beim Scandium noch die Möglichkeit vorzuliegen scheint, das Ergebnis der Absorptionsversuche mit den bisherigen Vorstellungen Bohrs über die Ausbildung der Elektronenbahnen bei den Elementen Sc bis Ni in Einklang zu bringen, scheint uns das Auftreten azimutal vierquantiger Elektronen im Normalzustande der Elemente Ti und V schwer mit den bisherigen Vorstellungen vereinbar. Dazu kommt, daß die Bindung der vierquantigen Elektronen in diesen Bahnen viel stärker ist, als es für wasserstoffähnliche Bahnen möglich wäre. Denn wenn wir auch die Absolutwerte der

Terme in diesen Spektren nicht kennen, so zeigen doch die gefundenen höheren Niveaus, daß die Ionisierungsspannungen nicht etwa anormal klein sein können. Die Erklärung so anormal großer Termwerte für höherquantige Bahnen ist bisher durch die Vorstellung der Tauchbahnen gegeben worden. Da es sich hier aber doch sehr wahrscheinlich um 4_4-Bahnen handelt, die kreisförmigen Charakter haben sollten, so läßt sich diese Überlegung nicht anwenden. Im Zusammenhange mit gesprächsweise erhaltenen Mitteilungen über neuere Vorstellungen Bohrs, derartige Anomalien betreffend, vermuten wir, daß es sich bei diesen vierquantigen Bahnen (und wohl auch bei entsprechenden dreiquantigen) um solche handelt, die nicht außen um das übrige Atom herum verlaufen, sondern die in ihrem ganzen, nahezu kreisförmigen Verlaufe innerhalb anderer Elektronenbahnen verlaufen. Die Möglichkeit für solche Bahnen scheint aber nur für bestimmte Werte der Kernladungszahl gegeben zu sein und es ist, worauf uns Herr O. Laporte brieflich freundlichst aufmerksam machte, denkbar, daß mit wachsender Kernladungszahl diese Bahnen im Normalzustande der V- oder Ti-ähnlichen Ionen (z. B. Cr^+, Cr^{++}, Mn^{++} oder gar Cu^{6+} und Cu^{7+}) nicht mehr vorkommen. Schon die Tatsache, daß dem Normalzustande der neutralen Atome von Cr und Mn ein s-Term entspricht, so daß wir den Umlauf des lockerst gebundenen Elektrons in einer azimutal einquantigen Bahn (vermutlich 4_1-Bahn, 3_1-Bahn wäre aber wohl auch nicht ausgeschlossen) annehmen müssen, während wir bei Fe im Normalzustande sicher eine 3_3-Bahn haben, zeigt, daß die Entwicklung der Elektronenbahnen bei diesen Elementen einen sprunghaften Charakter hat. Über die Einzelheiten dieser Entwicklung werden wir aber wohl erst dann weitere Aussagen machen können, wenn auch die Analyse der Funkenspektren weitere Fortschritte gemacht hat. Wie aber auch im einzelnen der Verlauf der Vervollständigung der dreiquantigen Elektronen von Sc bis Ni sein mag, so wird man doch wohl annehmen können, daß bei Cu die Verhältnisse wieder so sind, wie es in dem Bohrschen Schema des periodischen Systems angenommen wird.

Zusammenfassung. Die Deutung der Absorptionsversuche führt zu folgenden Resultaten:

Vanadium: Größten Termwerten im Bogenspektrum des Vanadiums entspricht eine F-Termgruppe des Quartettsystems. Der eigentliche Normalzustand ist durch den Term $F_{3/2}$ gegeben. Daraus ist zu schließen, daß im Normalzustande das lockerst gebundene Elektron des V-Atoms in einer azimutal vierquantigen Bahn umläuft.

Titan: Größten Termwerten entspricht eine F-Termgruppe des Triplettsystems. Der Normalzustand ist durch den Term F_2 gegeben. Hieraus ist wie bei Vanadium zu schließen, daß im Normalzustande das lockerst gebundene Elektron in einer azimutal vierquantigen Bahn umläuft.

Scandium: Größten Termwerten entspricht eine Niveaugruppe des Dublettsystems mit der Aufspaltung $168{,}5\,\mathrm{cm}^{-1}$. Während Catalán diese Niveaugruppe als P-Terme anspricht, wird die Vermutung begründet, daß es sich in Wirklichkeit um D-Terme handelt. Eine endgültige Entscheidung ist wegen fehlender Zeemaneffekte zurzeit nicht möglich.

Die in vorstehender Arbeit beschriebenen Experimente wurden im Laboratorium des Einsteinturmes ausgeführt. Die Durchführung der Untersuchung wurde wesentlich gefördert durch Geldmittel, die der Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt hat, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung erhielten wir Kenntnis von zwei amerikanischen Arbeiten, die sich mit dem Titanspektrum beschäftigen. Die erste ist eine Arbeit von A. King[1]) über das Ofenspektrum des Titans im Ultraviolett. Die Arbeit enthält die Temperaturklassifikation der Titanlinien von $\lambda = 2599{,}93$ bis 3882,87. King hat im Ultravioletten auch Absorptionsversuche ausgeführt und findet die Linien $\lambda = 2641$, 2644, 2647 und 2942, 2948, 2956 in Absorption, was mit unseren Ergebnissen übereinstimmt. Eine systematische Durchmusterung nach Absorptionslinien über einen größeren Spektralbereich wird aber nicht durchgeführt.

Die zweite Arbeit ist von C. C. Kiess und Harriett Knudsen Kiess[2]) und enthält eine sehr umfangreiche Analyse des Bogenspektrums von Titan, die über die von uns angegebenen Multipletts erheblich hinausgeht. Es ist nun bemerkenswert, daß Kiess und Kiess ihre schon früher gefundenen Multipletts bis in alle Einzelheiten in derselben Weise korrigieren, wie wir es getan haben, und auch die von uns neu angegebenen Multipletts finden sich in derselben Form in der neuen Arbeit von Kiess und Kiess wieder. Auch die quantentheoretische Deutung stimmt mit der unseren völlig überein bis auf eine kleine Diskrepanz in einem Punkte: das im Ultraroten gelegene Multiplett 8 haben wir als Kombination $f - f^I$ des Quintettsystems gedeutet. Dabei setzten wir voraus, daß zwei fehlende Linien

[1]) A. King, Astrophys. Journ. **59**, 155, 1924.

[2]) C. C. Kiess und Harriett Knudsen Kiess, Journ. of the Optical Soc. of America **8**, 607, 1924.

$\lambda = 8336{,}70$ und 8382,72 auch tatsächlich vorhanden seien, was wir nicht prüfen konnten, da uns das Beobachtungsmaterial der ultraroten Linien nicht zugänglich ist. Nach der neuen Arbeit von Kiess und Kiess ist die Linie $\lambda = 8382{,}61$ tatsächlich vorhanden, dagegen scheint die andere Linie zu fehlen. Kiess und Kiess fügen diesem Multiplett noch eine weitere Linie $\lambda = 8396{,}85$ hinzu, lassen die Linie $\lambda = 8267{,}62$ weg und deuten es nun als Kombination $f - d$ des Quintettsystems. In der Tat scheint uns diese Deutung besser, weil dann auch die Landésche Intervallregel genauer stimmt. Diese Änderung hat zur Folge, daß auch das Kombinationsmultiplett 14 umgedeutet werden muß als Kombination $F - d$. An der Struktur desselben ändert sich nur dies, daß die von uns hinzugenommene Linie $\lambda = 5419{,}41$ zu streichen ist, die auch tatsächlich in das Multiplett schlecht paßt, weil sie zur Temperaturklasse III^A gehört, während alle anderen Linien I^A sind. In Fig. 2 ist also das Niveau f^1 durch d, die größte Aufspaltung 139,6 durch 101,1 und die Linie $\lambda = 5419{,}41$ durch 5460,75 ersetzt zu denken. An der relativen Lage der Niveaus ändert sich hierdurch nichts. Kiess und Kiess geben nun noch eine Reihe weiterer Multipletts an, die in Absorption von der Niveaugruppe F des Triplettsystems ausgehen. Daß wir dieselben nicht in Absorption beobachtet haben, liegt teils daran, daß die Linien auch in Emission schwach sind, teils daran, daß sie in einen Spektralbereich fallen, in dem die Beobachtungsverhältnisse bei uns ungünstig sind. Das ist der Fall im extremen Ultraviolett und in dem Gebiet von $\lambda = 3600$ bis 3200, wo die Gitterbeobachtungen aufhören und die Dispersion unseres Quarzspektrographen noch sehr klein ist. Die von uns in Absorption beobachtete und bisher ungedeutete Linie $\lambda = 3370{,}61$ gehört nach Kiess und Kiess zu einem Multiplett $F - D$ des Triplettsystems, so daß auch ihr Auftreten verständlich ist.

Potsdam, Astrophysik. Observ., Lab. d. Einsteinstiftung, Mai 1924.

Über die Polarisation der Natrium-Resonanzstrahlung in magnetischen Feldern.

Von **E. Gaviola** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1924.)

Die Resonanzstrahlung von Na-Dampf in einem Magnetfeld, dessen Kraftlinien parallel zum erregenden Licht verlaufen, wird mit einem Spektrographen in Richtung senkrecht zum Magnetfeld photographiert, wobei vor dem Spalt eine Savartplatte mit Nicol angebracht ist; von den D-Linien auf der Platte zeigt dann nur D_2 Interferenzstreifen, nicht aber D_1. Durch okulare Beobachtung wird fernerhin festgestellt, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen der Polarisationsgrad der gesamten Resonanzstrahlung unabhängig davon ist, ob und unter welchem Azimut das erregende Licht polarisiert ist. Dagegen ist der Polarisationsgrad stark abhängig von der Dichte des Dampfes, er sinkt mit wachsender Sättigungstemperatur; ein Teil dieser Abnahme läßt sich durch Verstärkung des angelegten Magnetfeldes wieder kompensieren. Zum Schluß werden einige theoretische Überlegungen über den Einfluß des Intensitätsverhältnisses zwischen den einzelnen Zeemankomponenten auf den zu erwartenden Polarisationsgrad des Resonanzlichtes mitgeteilt.

Vor kurzem konnte gezeigt werden[1]), daß die Beobachtungen von Wood und Ellet[2]) über die Polarisation der Resonanzstrahlung von Hg- und Na-Dampf unter dem Einfluß magnetischer Felder sich vollkommen durch die Annahme deuten lassen, daß es sich dabei um bloße Zeemaneffekte handelt, wobei nur die verschiedenen für die betreffenden Atomarten charakteristischen anomalen Zeemanaufspaltungen der Resonanzlinien im Sinne der Landéschen Theorie besonders zu berücksichtigen sind. Aus dieser Erklärung ließen sich über das Verhalten der Strahlung einige experimentell noch nicht untersuchte Folgerungen ziehen, die verhältnismäßig leicht zu prüfen

[1]) Unter Bezugnahme auf eine Mitteilung von Haule (Naturwissenschaften **11**, 690, 1923) und eine Publikation von Foote, Ruark und Mohler (Journ. Opt. Soc. Amer. **7**, 415, 1923) wurde diese Deutung der Wood und Elletschen Beobachtungen zuerst von dem einen von uns in einer kurzen Zuschrift an die Naturwissenschaften vom 24. Februar 1924 (Naturwissenschaften **12**, 247, 1924) gegeben und in der ZS. f. Phys. **23**, 324, 1924 (eingegangen am 9. März, im folgenden mit l. c. zitiert) weiter ausgeführt. Unmittelbar darauf hat, unabhängig und anscheinend auch ohne Kenntnis der Hanleschen Notiz, Joos im wesentlichen die gleichen Überlegungen angestellt (Phys. ZS. **25**, 180, 1924, eingegangen am 11. März 1924). — Zusatz bei der Korrektur: In einer uns inzwischen erst bekannt gewordenen Arbeit von G. Breit im Maiheft des Phil. Mag. (**47**, 832, 1924) werden in der Hauptsache abermals die gleichen Gedanken wiederholt; anderseits nimmt Breit in dieser Arbeit einige im letzten Paragraphen der vorliegenden Publikation mitgeteilten Überlegungen vorweg.

[2]) Proc. Roy. Soc. **103**, 396, 1923.

waren und deren eventuelle Verifizierung einen sehr überzeugenden Beweis für die Richtigkeit der ganzen Überlegung liefern konnte.

Vor allem müssen, wenn der quantitative Unterschied im Verhalten der Hg-Resonanz und der komplexen D-Linienresonanz des Na-Dampfes wirklich durch die ungleichen Zeemantypen der Quecksilberlinie und der im Licht der Na-Fluoreszenz vorherrschenden D_2-Linie verursacht ist, bei spektraler Zerlegung der Na-Fluoreszenz ihrerseits wiederum die beiden D-Linien in bezug auf ihre Polarisation im Magnetfeld ganz verschiedenes Aussehen zeigen: während das Licht der D_2-Linie, wie gesagt, bei bestimmten Orientierungen des Magnetfeldes zum elektrischen Vektor des erregenden Strahles und zur Beobachtungsrichtung ziemlich beträchtliche partielle Polarisation aufweisen sollte, muß die D_1-Linie bei jeder beliebigen Anordnung immer ganz unpolarisiert bleiben. Wir wählten für unsere Versuche den auch von Wood und Ellet behandelten Fall: magnetische Kraftlinien parallel dem erregenden Strahl (also longitudinalen Zeemaneffekt für die Absorption) und Beobachtung senkrecht zu dieser Richtung (l. c., Fall 3), in dem bei Untersuchung der totalen Resonanzstrahlung die amerikanischen Autoren einen Polarisationsgrad von etwa 26 Proz. gemessen hatten. Als Lichtquelle (vgl. Fig. 1) diente eine K-Na-Bogenlampe aus Quarzglas (A); von einer unmittelbar vor der Lampe angebrachten Kreisblende her wurde mit Hilfe einer lichtstarken Linse L_1 ein annähernd zylindrisches Strahlenbündel durch eine den Na-Dampf enthaltende Glaskugel von 7 cm Durchmesser hindurchgeschickt; das Na war nach der von Dunoyer[1]) angegebenen Methode sorgfältig gereinigt. Um die nötigen Temperaturen zu erzielen, befand sich die Kugel in einem elektrisch heizbaren Ofen, eine kleine seitliche Öffnung in der Mitte der Ofenwand gestattete die Beobachtung des Resonanzlichtes unter 90° gegen den Primärstrahl, einige Blenden hielten das an den Glaswänden zerstreute Licht nach Möglichkeit fern. Über den Ofen waren von beiden Seiten zur Erregung des longitudinalen Magnetfeldes Spulen S geschoben, die

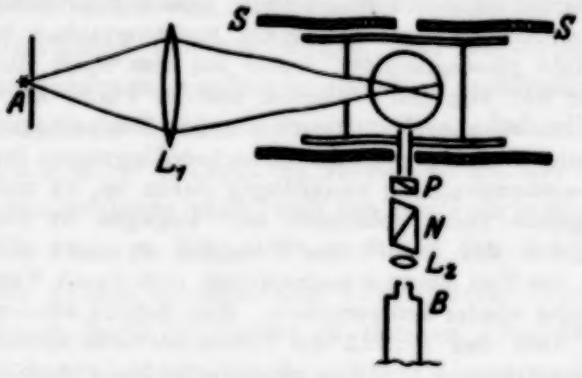


Fig. 1.

[1]) Le Radium 9, 177, 1912.

nur in der Mitte zum Austritt des Lichtes einen kleinen Zwischenraum frei ließen; die Magnetfelder wurden, da eine große Genauigkeit der absoluten Werte nicht von Bedeutung schien, aus der Amperewindungszahl nach der Formel für ein gestrecktes Solenoid berechnet. Bei den Versuchen mit spektral zerlegtem Licht betrug die Feldstärke 200 Gauß, die Ofentemperatur wurde auf 125° konstant gehalten, da, wie weiter unten noch ausgeführt werden soll, ein möglichst niedriger Dampfdruck, der noch einigermaßen große Resonanzintensität gewährleistete, wünschenswert war.

Unmittelbar vor dem Austrittsfenster des Ofens befand sich eine Savartsche Platte P mit Nicol N. Die hierdurch beim Auftreffen polarisierten Lichtes hervorgebrachten Interferenzstreifen wurden durch eine Linse L_2 von kurzer Brennweite auf die Spaltebene eines mit zwei Rutherford-Prismen ausgerüsteten Spektrographen B abgebildet, der bei 0,06 mm Spaltöffnung die beiden D-Linien auf der Platte um etwa

a c b

Fig. 2.

0,3 mm getrennt erscheinen ließ. Abbildung a in Fig. 2 zeigt die mikrophotographische Vergrößerung einer so erhaltenen Aufnahme: man erkennt deutlich (auf der Originalplatte sind unter der Lupe die Kontraste noch weit klarer), wie die lichtstärkere D_2-Linie von horizontalen Interferenzstreifen durchzogen ist, während D_1 ganz homogen erscheint. Zum Vergleich wurde (Abbildung b) nach Entfernung der Savartplatte die gleiche Aufnahme wiederholt, wobei nun natürlich beide Linien ohne Streifen erscheinen. In Abbildung c endlich lassen beide Linien die Streifen hervortreten; sie wurde in der Weise gewonnen, daß nicht mehr die Resonanzlampe, sondern eine durch Kochsalz gefärbte Bunsenflamme durch einen unter 45° geneigten Glasplattensatz und die Savartplatte nebst Nicol hindurch photographiert wurde. Auf diese Weise ist nunmehr einwandfrei festgestellt, daß, während im Magnetfeld bei der verwandten Versuchsanordnung die Hg-Resonanzlinie fast vollständig und die D_2-Linie partiell polarisiert ist, die D_1-Linie innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit unpolarisiert erscheint, gerade wie es von der Theorie vorausgesagt wurde.

Ferner muß, immer unter Beibehaltung der angegebenen Orientierung der Magnetfelder gegen erregenden Strahl und Beobachtungsrichtung, die Polarisation des Resonanzlichtes unabhängig von der etwaigen Polarisation des Primärlichtes sein (l. c.); das ergibt sich schon aus der elementaren klassischen Theorie: für den Absorptionsakt kommen nur die beiden senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien und zum Primärstrahl schwingenden Komponenten in Betracht, und da sie zirkular polarisiert sind, absorbieren sie jede linear polarisierte einfallende Welle gleichmäßig, unabhängig von der Orientierung ihres elektrischen Vektors. Bei transversaler Beobachtung aber erscheinen diese zirkularen Schwingungen als vertikal linear polarisiert, und so erhielte man für die Resonanzemission selbst bei unpolarisierter Erregung eine 100 proz. Polarisation; unter Berücksichtigung des anomalen Zeemaneffektes tritt statt dessen auch hier wieder nur partielle Polarisation auf, die durch Anwesenheit der D_1-Linie in dem nun nicht mehr spektral zerlegten Licht noch weiter herabgedrückt wird. Zur Messung des Polarisationsgrades wurde zwischen die Resonanzlampe und die Savartplatte ein um eine vertikale Achse drehbarer Glasplattensatz gebracht und dieser bei okularer Beobachtung auf Verschwinden der Interferenzstreifen eingestellt. Die Versuche wurden ausgeführt, indem im Strahlengang des erregenden Lichtes ein Nicolsches Prisma unter verschiedener Orientierung eingeschaltet oder wieder entfernt wurde; die Ofentemperatur betrug wieder etwa 125°; wie Tab. 1 zeigt, ergab sich daher keinerlei Unterschied für die Polarisation der Resonanzstrahlung. Eine gewisse Polarisation muß, wie gleichfalls früher gezeigt wurde, auch ohne äußeres Magnetfeld vorhanden sein, diese ist nun aber, wie die letzte Zeile der Tabelle erkennen läßt, und wie auch zu erwarten, durchaus bedingt durch das Vorhandensein eines vertikalen elektrischen Vektors im Primärstrahl.

Tabelle 1.

	Primärstrahl	Ohne Nicol Proz.	Mit Nicol $\mathfrak{E}$ vertikal Proz.	$\mathfrak{E}$ horizontal Proz.	$\mathfrak{E}$ unter 45° Proz.
$\mathfrak{H} = 200$ Gauß	p	24,5	25	25	24,5
$\mathfrak{H} = 0$ [1] . . .	p	8,5	14	0	—

[1]) Das von dem Heizstrom herrührende Magnetfeld von etwa 3 Gauß wurde dabei vernachlässigt, da nach den Beobachtungen von Wood und Ellet so geringe Feldstärken keinen merklichen Einfluß auf den Polarisationsgrad der Na-Resonanzstrahlung besitzen.

Abgesehen vom theoretischen Interesse ist die Unabhängigkeit des Polarisationsgrades des Resonanzlichtes von der Polarisation des Primärstrahles bei Erregung im longitudinalen Magnetfeld auch praktisch von Bedeutung, denn man kann jetzt bei dieser Versuchsanordnung den Nicol im Strahlengang des erregenden Lichtes immer fortlassen, was einen sehr beträchtlichen Gewinn an Lichtintensität mit sich bringt. In der Tat hat uns auch bereits diese schon früher gewonnene Erkenntnis die eben beschriebenen spektralphotographischen Aufnahmen außerordentlich erleichtert, indem die Expositionszeiten nur von der Größenordnung einer Viertelstunde zu sein brauchten.

Aus mehreren Gründen muß der Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung von der Dichte des erregten Dampfes abhängen, und zwar wirken diese Ursachen alle im gleichen Sinne: Abnahme der Polarisation bei zunehmendem Druck. Es ist verständlich, daß man, solange auf diese Zusammenhänge nicht geachtet wurde, zu widersprechenden Ergebnissen über den Polarisationszustand des Resonanzlichtes gelangte. 1. Es wird bei höherer Dichte die Reabsorption des primären Resonanzlichtes und damit sekundäre und tertiäre Resonanzerregung immer wahrscheinlicher, tatsächlich erhält man, sobald die Temperatur des gesättigten Na-Dampfes 200° übersteigt, kein scharf begrenztes Fluoreszenzlichtbündel mehr, der Leuchtvorgang wird diffus und erfüllt bald das ganze Rohr. Dieser Energieübertragungsprozeß von den ursprünglich erregten auf andere Atome kann ebenso wie durch Strahlung auch durch Stöße zweiter Art hervorgebracht werden, in beiden Fällen aber muß der anfangs vorhandene Polarisationsgrad verschwinden. 2. Solange das äußere Magnetfeld klein ist, wird es durch die ständig wechselnden, beliebig orientierten molekularen Felder benachbarter Atome teilweise kompensiert; je größer die Dampfdichte, desto stärker werden die Störungen, desto kräftigere äußere Magnetfelder muß man anwenden, um jene vernachlässigen zu können. Die Existenz solcher Effekte haben in etwas anderem Zusammenhang schon Gerlach und Schütz nachgewiesen [1]). Im Gegensatz zu den unter 1. beschriebenen sekundären Wirkungen muß diese durch Störung

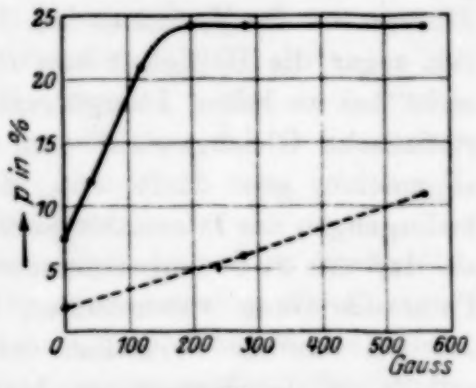


Fig. 3.

[1]) Naturwissenschaften **11**, 638, 1923.

des Primäreffektes hervorgerufene Depolarisation sich durch Steigerung der äußeren Feldstärke wieder ausgleichen lassen. Fig. 3 zeigt den Polarisationsgrad p der Na-Resonanz als Funktion des äußeren Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ bei zwei verschiedenen Temperaturen: bei 125° (10^{-6} mm Hg) wird schon unterhalb von 200 Gauß der Höchstwert von p erreicht, bei 190° (8.10^{-5} mm Hg) steigt die Polarisation bis zur größten mit unserer Apparatur erreichbaren Feldstärke von etwa 600 Gauß ungefähr linear an, ohne daß jedoch wegen der unter 1. und weiter unter 3. angeführten Gründe zu erwarten wäre, daß in noch stärkeren Feldern gleich hohe Werte des Polarisationsgrades auftreten könnten, wie bei niedrigen Dichten. 3. Da D_2 im Na-Dampf etwa doppelt so stark absorbiert wird als D_1, muß in einigem Abstand von der Eintrittsstelle der Primärstrahl in das Resonanzgefäß mit wachsendem Dampfdruck in der erregenden Strahlung D_1 an Intensität gegen D_2 immer mehr gewinnen. Während an der Eintrittstelle für die Fluoreszenz das Verhältnis der Intensitäten 1 : 4 wäre, könnte schließlich sogar die Helligkeit von D_1 diejenige von D_2 übertreffen, wenn nicht bei so hohen Dampfdrucken durch Stöße zweiter Art sich das statistische Gleichgewicht von selbst wieder einstellen würde. Im allgemeinen aber dürfte unter den praktisch zu wählenden Versuchsbedingungen das Intensitätsverhältnis 4 : 1 der Wahrheit näher kommen, als der von Joos angenommene Wert 2 : 1. Ohne eine quantitative Photometrierung vorzunehmen, haben wir uns jedenfalls überzeugt, daß bei unseren Versuchen der Helligkeitsunterschied zwischen D_2 und D_1 in der Resonanzstrahlung sehr merklich größer war als in dem Lichte einer nicht sehr Na-reichen Kochsalzflamme, deren Spektrum über demjenigen der Resonanzlinien zum Vergleich in den Spektralapparat geworfen wurde.

Um eine wirklich quantitative Prüfung der Theorie mit ins einzelne gehender Berücksichtigung der Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Zeemankomponenten zu ermöglichen, ist es somit unbedingt nötig, einerseits die D-Linien getrennt zu untersuchen oder das Intensitätsverhältnis $D_2 : D_1$ genau zu kennen, und andererseits auf die Dampfdichte 0 zu extrapolieren. Noch eine andere Tatsache scheint aber bisher, auch in den Berechnungen von Joos, übersehen worden zu sein. Ohne jede Spezialtheorie einzuführen, kann man wohl voraussetzen, daß die Gesamtemission einer Na-Flamme in einem schwachen Magnetfeld nicht nur nach allen Richtungen unpolarisiert, sondern auch gleich hell ist. D. h. es müssen nicht nur bei transversaler Beobachtung alle Komponenten mit $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$ (c und d in Fig. 3) die gleiche Intensitätssumme ergeben, wie alle Komponenten mit $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$

(*a*, *b*, *e* und *f*), sondern es müsse auch bei longitudinaler Beobachtung, für welche nur die dann zirkular polarisierten Komponenten (*a*, *b*, *e*, *f*) in Betracht kommen, die Helligkeit dieser Linien zusammengenommen dieselbe sein, wie bei transversaler Beobachtung die Intensität des vollständigen Sextetts.

In der klassischen elementaren Theorie kommt das dadurch zum Ausdruck, daß einerseits ein Rotator in seiner Achsenrichtung (senkrecht zur Zeichenebene in Fig. 4) doppelt soviel Energie ausstrahlt, als in einer Richtung senkrecht dazu (*a* in Fig. 4); wenn andererseits ein linearer Oszillator und ein Rotator im ganzen die gleiche Energiemenge emittieren, so empfängt ein Beobachter vom ersteren in der Richtung senkrecht zur Schwingungsrichtung (*b* in Fig. 4) doppelt soviel Energie, als vom zweiten in einer Richtung senkrecht zur Rotationsachse (*a* in Fig. 4). Diese Gesetzmäßigkeit muß auch bei Einführung der Quantentheorie erhalten bleiben, d. h. bei jedem Übergang *a*, *b*, *e*, *f* verteilt sich entweder die Energie des Quants so, daß auf die Richtung parallel den Kraftlinien doppelt soviel entfällt, als auf jede Richtung senkrecht hierzu oder, unter Annahme einer Nadelstrahlung: die Übergänge, die dem ersten Fall entsprechen, sind doppelt so häufig als die der anderen. Man kann also nicht ohne weiteres die Energie der emittierten Strahlung für jede Richtung in gleicher Weise durch die Zahl der in dem betreffenden Erregungszustande befindlichen Atome ausdrücken, und das muß nun auch bei der Berechnung des Polarisationsgrades zur Geltung kommen.

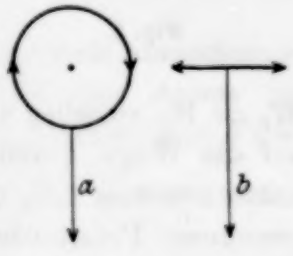


Fig. 4.

Um dies an dem konkreten Fall der D_2-Linie zu erläutern, genügt es, wegen der vollkommenen Symmetrie des Zeemansextetts die drei Komponenten *a*, *b*, *d* zu betrachten (Fig. 5); der Einfachheit wegen mögen, wie auch früher schon, die Komponenten *a* und *b* als gleich hell angenommen werden, so daß man für den Transversaleffekt das Intensitätsverhalten $a : b : d = 1 : 1 : 2$ erhält. Da aber im Mittel jeder Übergang *a* bzw. *b* aus den angegebenen Gründen zur transversalen Strahlung nur halb soviel Energie beiträgt wie ein Übergang *d*, so muß das zugehörige Verhalten der Übergangswahrscheinlichkeiten ausgedrückt werden durch die Gleichung $W_a : W_b : W_d = 2 : 2 : 2$; genau dasselbe gilt für den Absorptionsprozeß. Die Richtung des Primärstrahles sei wieder $\parallel X$, die Beobachtungsrichtung $\parallel Y$, das Magnetfeld $\parallel Z$; liegt der elektrische Vektor des erregenden Strahles $\parallel Y$, also $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$, so werden im Absorptionsakt nach unserer Annahme

($a = b$) Elektronen in gleicher Zahl nach α und β gehoben; da ferner $W_a = W_d$, werden von den nach β beförderten Elektronen gleichviele auf den Wegen a und d auf die Grundbahnen zurückkehren, wobei jedoch die Übergänge d für den Beobachter doppelt so viel Intensität liefern, als die Übergänge a, und ebensoviel Intensität wie die doppelt so zahlreichen Übergänge b, welche ja die von α aus allein möglichen sind. Man erhält also für den Polarisationsgrad, der gemessen wird durch den Quotienten $\frac{i_\perp - i_\parallel}{i_\perp + i_\parallel}$:

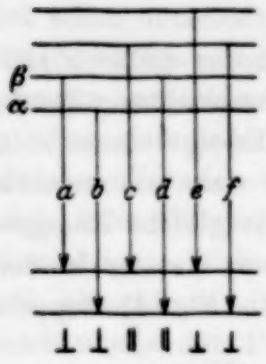


Fig. 5

$$p_\perp = \frac{1+2-2}{1+2+2} = \frac{1}{5} = 20 \text{ Proz.}$$

Liegt dagegen $\mathfrak{E}$ in der Z-Achse, also $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$, so wird über d die Bahn β erreicht; wegen $W_a = W_d$ verteilen sich die Elektronen bei der Rückkehr gleichmäßig auf die Wege a und d mit dem entsprechenden transversalen Intensitätsverhältnis 1 : 2, und es ergibt sich für den Beobachter der früher errechnete Polarisationsgrad (l. c., Fall 2):

$$p_\parallel = \frac{2-1}{2+1} = \frac{1}{3} = 33 \text{ Proz.}$$

Diese Überlegungen lassen sich in sehr einfacher Weise verallgemeinern, so daß man für jeden beliebigen anomalen Zeemaneffekt den Polarisationsgrad und die Intensitätsverhältnisse der Resonanzstrahlung bei Beobachtung senkrecht zum erregenden Strahl angeben kann. Doch scheint es um eine möglichst einfache Schreibweise zu ermöglichen, vorteilhaft, hierzu etwas veränderte Bezeichnungen einzuführen. Die erregte Bahn zerfalle im Magnetfeld in i Niveaus; dafür daß eines dieser Niveaus durch Absorption von Strahlung mit dem elektrischen Vektor senkrecht zum Magnetfeld ($\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$) erreicht werden kann, besteht eine Wahrscheinlichkeit $\frac{1}{2} b_i' \varrho'$ [1]), wenn ϱ' die Dichte der erregenden Strahlung mit dem betreffenden Polarisationsazimut ist; die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron dieses Niveau unter Emission von Strahlung derselben Polarisationsrichtung ($\perp \mathfrak{H}$) verläßt, wird durch den Koeffizienten a_i' bestimmt. Analoge Bedeutung besitzen die Koeffizienten $b_i'' \varrho''$ und a_i'' für die Polarisationsrichtung mit $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$. Die emittierten Intensitäten werden gemessen

[1]) Der Faktor $^1/_2$ rührt für Absorption und Emission $\perp \mathfrak{H}$ von dem im vorangehenden besprochenen Umstande her, daß dabei stets Rotatoren in Aktion treten.

durch J' und J''. Einzelne der Koeffizienten a_i und b_i können Null sein (z. B. im Fall der Fig. 5 a_α'' und b_α'', weil Übergänge von oder nach diesem Niveau immer nur mit Strahlung $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$ verbunden sein können). Für unpolarisierte Primärstrahlung ist $\varrho' = \varrho'' = 1$, für lineare, und zwar $\perp \mathfrak{H}$ oder $\parallel \mathfrak{H}$ polarisierte Primärstrahlung wird ϱ'' bzw. $\varrho' = 0$. Der Koeffizient der negativen Einstrahlung spielt für die in Betracht kommenden Temperaturen und Wellenlängen keine Rolle, es ist daher allgemein:

$$\frac{a_i}{b_i} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} = \alpha. \tag{1}$$

Aus den vorher ausführlich angegebenen Gründen muß ferner immer sein:

$$\Sigma b_i' = 2\Sigma b_i'' \quad \text{und} \quad \Sigma a_i' = 2\Sigma a_i''. \tag{2}$$

Ist N_0 die stets sehr große und daher als Konstante anzusetzende Zahl der unangeregten Atome und N_i die Zahl der Atome im Zustand i, so muß für das Gleichgewicht gelten (im stationären Falle)

$$(\tfrac{1}{2}\varrho' b_i' + \varrho'' b_i'')\, N_0 = (a_i' + a_i'')\, N_i.$$

$$N_i = N_0 \frac{\frac{1}{2}\varrho' b_i' + \varrho'' b_i''}{a_i' + a_i''}\ ^{1}). \tag{3}$$

Daraus ergibt sich für die Intensität der Resonanzstrahlung bei transversaler Beobachtung:

$$\left.\begin{aligned} J' &= \frac{1}{2}\Sigma N_i a_i' = \frac{1}{2} N_0 \Sigma \frac{\frac{1}{2}\varrho' b_i' + \varrho'' b_i''}{b_i' + b_i''} b_i'\ ^{1}) \\ J'' &= \Sigma N_i a_i'' = N_0 \Sigma \frac{\frac{1}{2}\varrho' b_i' + \varrho'' b_i''}{b_i' + b_i''} b_i'' \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Der Faktor N_0 soll im weiteren $= 1$ gesetzt werden.

Für die Na-Linie D_2 ist: $i = 1, 2, 3, 4$; wegen der vollkommenen Symmetrie genügt es aber allein, die Niveaus 1 und 2 (β und α in Fig. 5) zu berücksichtigen. Ferner wird, weil in Fig. 5 das Niveau α nur auf dem Wege b erreicht werden kann, $b_2'' = 0$.

Somit erhält man für die einzelnen Fälle:

$$\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}, \quad \varrho' = 0, \quad \varrho'' = 1,$$

$$J' = \frac{1}{2}\frac{b_1''}{b_1' + b_1''} \cdot b_1', \qquad J'' = \frac{b_1''}{b_1' + b_1''} \cdot b_1''.$$

---

[1]) Vgl. Anmerkung auf Seite 374.

Für $b_1' = b_2' = b_1''$ ergibt dies

$$p_{\parallel} = \frac{J'' - J'}{J'' + J'} = \frac{b_1'' - \frac{1}{2} b_1'}{b_1'' + \frac{1}{2} b_1'} = 33 \text{ Proz.};$$

dagegen für das von Joos angenommene Intensitätsverhältnis:

$$b_1' : b_2' : 2\, b_1'' = 1 : 3 : 4 \quad \text{wird} \quad p_{\parallel} = \tfrac{3}{5} = 60 \text{ Proz.}$$

$$\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H} : \varrho' = 1, \quad \varrho'' = 0$$

(gleichviel ob $\mathfrak{H}$ senkrecht oder parallel zum Primärstrahl steht, d. h. bei transversaler oder longitudinaler Erregung).

$$J' = \frac{1}{4} \left\{ \frac{b_1'}{b_1' + b_1''} \cdot b_1' + b_2' \right\}, \quad J'' = \frac{1}{2} \frac{b_1'}{b_1' + b_1''} \cdot b_1''.$$

$$p_{\perp} = \frac{b_1' \dfrac{b_1' - 2\, b_1''}{b_1' + b_1''} + b_2'}{b_1' \dfrac{b_1' + 2\, b_1''}{b_1' + b_1''} + b_2'},$$

Für $b_1' = b_2' = b_1'' : p_{\perp} = \frac{1}{5} = 20$ Proz., dagegen für $b_1' : b_2' : 2\, b_1'' = 1 : 3 : 4 : p_{\perp} = \frac{3}{7} = 44$ Proz.[1]).

Primärstrahl unpolarisiert; $\varrho' = \varrho'' = 1$, $\mathfrak{H} \parallel Z$ (senkrecht zum Primärstrahl und zur Beobachtungsrichtung).

$$J' = \frac{1}{4} \frac{b_1' + 2\, b_1''}{b_1' + b_1''} \cdot b_1' + \frac{1}{4} b_2',$$

$$J'' = \frac{1}{2} \frac{b_1' + 2\, b_1''}{b_1' + b_1''} b_1''$$

$$p_{\parallel} = \frac{(2\, b_1'' + b_1')(2\, b_1'' - b_1') - b_2' (b_1'' + b_1')}{(2\, b_1'' + b_1')(2\, b_1'' + b_1') + b_2' (b_1'' + b_1')} = 9{,}1 \text{ bzw. } 17{,}5 \text{ Proz.}$$

Ebenso wird für D_1: $i = 1, 2$, wobei aus Symmetriegründen nur $i = 1$ zu berücksichtigen ist; nach (2) $b_1' = 2\, b_1''$.

$\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H} : \varrho' = 0, \ \varrho'' = 1$:

$$J' = \frac{1}{2} \frac{b_1' b_1''}{b_1' + b_1''}, \qquad J'' = \frac{b_1' b_1''}{b_1' + b_1''} = J', \qquad p = 0.$$

$\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H} : \varrho' = 1, \ \varrho'' = 0.$

$$J' = \frac{1}{4} \frac{b_1' b_1'}{b_1' + b_1''}, \qquad J'' = \frac{1}{2} \frac{b_1' b_1''}{b_1' + b_1''} = J', \qquad p = 0.$$

---

[1]) Was wegen des Anteils an D_1-Licht bei den Beobachtungen an den berechneten Polarisationsgraden für eine Korrektion anzubringen ist, hängt, wie gesagt, stark von den Versuchsbedingungen ab, immerhin aber dürfte der Unterschied zwischen den beiden bei Joos als gleichwertig angenommenen Fällen ($\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$) so beträchtlich bleiben, daß er experimentell leicht nachzuweisen sein muß. Versuche hierüber sind in Vorbereitung.

Primärstrahl unpolarisiert, $\varrho' = \varrho''$, $\mathfrak{H} \parallel Z$:

$$J' = b_1', \qquad J'' = 2\,b_1'' = J', \qquad p = 0.$$

Schließlich für die Hg-Resonanzlinie, $i = 1, 2, 3$:

$$b_1'' = b_3'' = b_3' = 0, \qquad b_1' = b_3' = b_2''.$$

$\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$: $\varrho' = 0$, $\varrho'' = 1$:

$$J' = 0, \qquad J'' = b_2'', \qquad p_\parallel = 100 \text{ Proz.}$$

$\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$, $\mathfrak{H} \parallel X$: $\varrho' = 1$, $\varrho'' = 0$:

$$J' = \frac{1}{4}(b_1' + b_3'), \qquad J'' = 0, \qquad p_\perp = 100 \text{ Proz.}$$

Primärstrahl unpolarisiert, $\varrho' = \varrho''$, $\mathfrak{H} \parallel Z$:

$$J' = \frac{1}{4}(b_1' + b_3') = \frac{1}{2}\,b_2'', \quad J'' = b_2'', \quad p_\parallel = 33 \text{ Proz.}$$

Zusammenfassung.

1. In der Na-Resonanzstrahlung ist auch bei Anwesenheit magnetischer Felder die D_1-Linie unpolarisiert.

2. Bei Erregung im longitudinalen Magnetfeld ist die Polarisation der Resonanzstrahlung unabhängig von der Polarisation der Primärstrahlung [1]).

3. Die mit wachsender Dampfdichte auftretende Verminderung des Polarisationsgrades der Resonanzstrahlung läßt sich teilweise — offenbar insoweit es sich um Störungen durch benachbarte Atome handelt — durch Erhöhung der äußeren Feldstärke kompensieren.

4. Theoretisch muß bei Erregung in einem transversalen Magnetfeld der Polarisationsgrad der D_2-Resonanz ungleiche Werte annehmen, je nachdem der elektrische Vektor der Primärstrahlung parallel oder senkrecht zur Beobachtungsrichtung schwingt.

Den in dieser Arbeit verwandten Spektrographen verdanken wir der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1924.

---

[1]) Dieser Befund ist von W. Ortmann auch an der Resonanzstrahlung des Hg-Dampfes bestätigt worden.

Das Spektrum des Natriumvakuumbogens. I.

Von **Hans Bartels** in Stuttgart.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1924.)

§ 1. Beschreibung eines Vakuumabreißbogens zwischen Eisen und Natrium, der in zwei verschiedenen Bogenformen brennt. § 2. Photometrische Meßmethode § 3. Die Intensitätsverteilung im Spektrum verschiedener Teile des Bogens und der verschiedenen Bogenformen. § 4. Die physikalischen Bedingungen, unter denen die Atome in den verschiedenen Fällen angeregt werden. § 5. Schlüsse auf die Anregung der verschiedenen Energiestufen.

An einem Vakuumbogen, der zwischen Eisen als positiver und Natrium als negativer Elektrode brannte, zeigten sich in den Spektren verschiedener Bogenteile und verschiedener Bogenformen außerordentlich auffällige Unterschiede in der Intensitätsverteilung. Ziel dieser Arbeit ist, durch eingehende Untersuchung dieser Intensitätsverschiebungen und der sie hervorrufenden physikalischen Bedingungen Aufschluß zu erhalten über die Art und Weise, wie die einzelnen Natriumterme angeregt werden. Im I. Teil der vorliegenden Arbeit wird die experimentelle Seite dieser Aufgabe behandelt: die quantitative Messung der Intensitätsverschiebungen und die Beobachtung der experimentellen Bedingungen, unter denen sie auftreten. Im II. Teil wird versucht, aus diesen Beobachtungen auf die Anregungs- und Emissionsvorgängen zu schließen.

I. Teil. Messungen und Beobachtungen am Natriumvakuumbogen.

§ 1. Der Vakuumbogen. Der Vakuumbogen brannte in einer Glaskugel mit vier Ansätzen (s. Fig. 1). Ansatz *A* und Ansatz *B* dienten zur Einführung der Anode bzw. Kathode. Ansatz *C* war vorn mit einem Planschliff versehen, auf den eine Messingplatte mit einem Quarzfenster aufgekittet war. Ein weiterer Ansatz vermittelte die Verbindung zur Luftpumpe (in der Figur nicht sichtbar).

Die negative Elektrode wurde zur Aufnahme des Natriums als kleiner Becher ausgebildet, indem ein Stück Porzellanrohr von 18 mm innerem Durchmesser über einen passenden Eisenkern geschoben und mit Asbestschnur fest mit ihm verklemmt wurde. Anode war ein kleiner Eisenhammer (20 mm lang, 10 mm dick), den ein 2 mm dicker Eisendraht trug. Zündung wurde dadurch bewirkt, daß beide Elektroden zunächst kurzgeschlossen und dann auseinander genommen wurden. Die bewegliche Verbindung zwischen Hammerstange und

Ansatz *A* bildete ein Stück Vakuumschlauch, das dick mit Shatterton überzogen war. Der Überzug wurde vor dem Evakuieren leicht erwärmt, blieb dann während der Aufnahme vollkommen elastisch und hielt das Vakuum so gut aufrecht, daß das in der Kugel befindliche Natrium selbst viele Tage nach Abstellen der Pumpen nie wesentlich oxydierte.

Zum Pumpen diente ein Volmer-Aggregat, zum Prüfen des Vakuums eine kleine Geisslerröhre, die zwischen Pumpe und Bogen eingeschaltet war. Der Bogen wurde gezündet, wenn durch die Röhre keine Entladung mehr hindurchzubringen war. Die Pumpen liefen weiter, auch während der Bogen brannte.

Der Bogen brannte im allgemeinen mit 9 bis 10 Amp. Nachdem die Gasabgabe durch das Natrium beendet und der Bogen eingebrannt

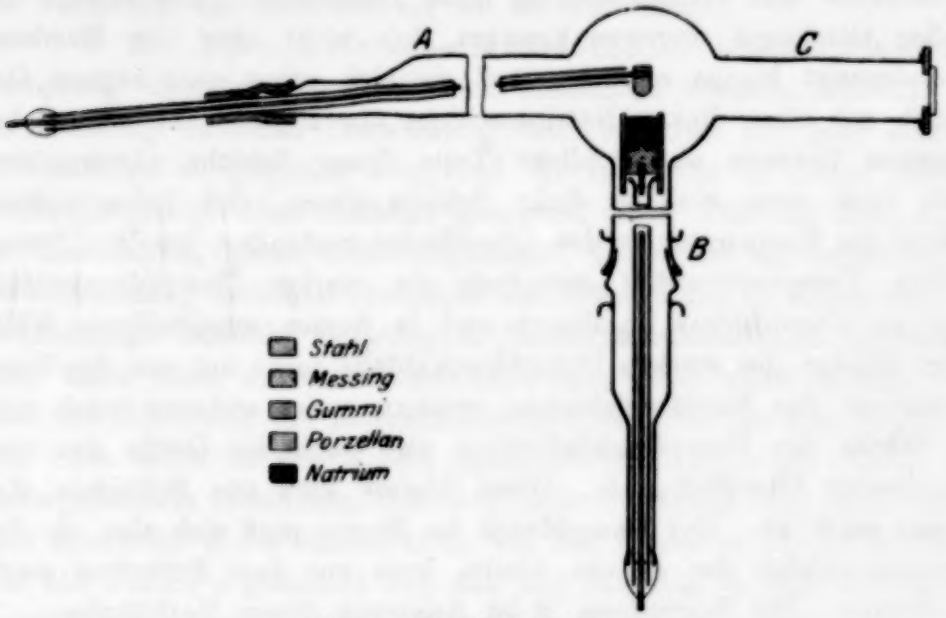


Fig. 1. Der Vakuumbogen.

war, zeigte er stets eine sehr charakteristische Zoneneinteilung. Das Innere, vor allem die Stelle, wo der Bogen auf der Kathode ansetzte, leuchtete hellgelb. Aber dieser „Kern" ging mehr oder minder stetig in einen ihn umgebenden „Mantel" über, der oft das ganze Bogengefäß ausfüllte und tief grün gefärbt war. Schon durch okulare Beobachtung ließ sich feststellen, daß im Bogenkern sowohl *D*-Linien wie N.-S. sehr hell waren, daß aber im grünen Mantel die Intensität der Nebenserienlinien gegen die *D*-Linien stark überwog. Der Bogen brannte stets so lange, bis alles Natrium aus dem Elektrodengefäß verdampft war. Kurz bevor er erlosch, schlug die eben beschriebene Bogenform (im folgenden mit Bogen *A* bezeichnet) stets plötzlich in den Bogen *B* um. Bogen *B* brannte dunkelgelb und ohne erkennbare

Zoneneinteilung. Spektroskopisch war das durch außerordentliche Schwächung der N.-S. gegenüber der *D*-Linie bedingt.

Die Spannung am Bogen war weder bei *A* noch bei *B* sehr gut definiert. Sie scheint bis zu einem gewissen Grade von zufälligen Momenten (Ansatzpunkt des Bogens usw.) abhängig zu sein. Dagegen war der Übergang von *A* in *B* stets von einer sprungartigen Spannungserhöhung um etwa 2 Volt begleitet. Bogen *A* brannte mit einer Spannung von 8 bis 10 Volt.

Die physikalischen Bedingungen, unter denen jede der beiden Bogenformen brannte, lassen sich leicht präzisieren. Bei Abwesenheit anderer Gase waren die Druckverhältnisse nur durch den Natriumdampfdruck gegeben. An den Elektroden herrschte infolge der hohen Stromdichte eine verhältnismäßig hohe Temperatur. Die Wände der großen Glaskugel dagegen konnten sich nicht über den Natriumschmelzpunkt hinaus erhitzen, weil sie sich schon nach kurzem Gebrauch mit einer dicken Natriumschicht überzogen. Wenn auch bei längerem Brennen oberflächliche Teile dieser Schicht abschmolzen, blieb doch stets eine so dicke Schicht sitzen, daß jedes weitere Steigen der Temperatur an den Glaswänden verhindert wurde. Diesem starken Temperaturabfall entsprach ein starker Dampfdruckabfall. Aber der Dampfdruck im Bogen und in dessen unmittelbarer Nähe hängt infolge des starken Dampfdruckabfalls nicht nur von der Temperatur an der Natriumelektrode, sondern unter anderem auch von der Stärke der Dampfnachlieferung, also auch der Größe der verdampfenden Oberfläche ab. Diese nimmt kurz vor Erlöschen des Bogens stark ab. Der Dampfdruck im Bogen muß sich also, da der Temperaturabfall der gleiche bleibt, kurz vor dem Erlöschen stark erniedrigen. Die Bogenform *B* ist Ausdruck dieser Verhältnisse.

Zickendraht[1]) beobachtet unter anderen experimentellen Bedingungen bei Bögen in Natriumdampf ähnliche, wenn auch nicht annähernd so auffällige Intensitätsverschiebungen. Sein Bogen brannte zwischen Cu- bzw. Fe-Elektroden in einem Eisengefäß, in welchem in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre Natriumdampf durch Erhitzen erzeugt wurde. Bei einigen Millimetern Druck zeigte sich in diesem Bogen eine Zoneneinteilung, die an eine Glimmentladung erinnerte und in deren negativem Teil die N.-S. „meistens" stärker waren als die H.-S., während im positiven Licht häufig Verstärkung der H.-S. beobachtet wurde. Jedenfalls aber wurden die N.-S. in dem negativen Licht auch bis zu hohen Gliedern hinauf beobachtet.

[1]) H. Zickendraht, Ann. d. Phys. **31**, 233, 1910.

Es scheint aber, daß die Verhältnisse hier ganz anders lagen als im Bogen *A*. Abgesehen davon, daß eine derartige horizontale Zoneneinteilung von mir nie beobachtet wurde, störten etwaige Gasreste sofort das Zustandekommen des grünen Mantels, wie wiederholt beobachtet werden konnte. Bei 3 mm He-Druck z. B. verschwand das Leuchten im Bogengefäß völlig, während sich in dem übrigbleibenden kleineren Bogen irgendwelche Zonen nicht mehr unterscheiden ließen.

Auch die Zoneneinteilung, die Lenard [1]) in Bogen beobachtete, kommt unter so abweichenden physikalischen Bedingungen zustande, daß sie mit dem vorliegenden Phänomen nicht zu vergleichen ist. Übrigens ist die Reihenfolge der Zonen, die Lenard am Natriumbogen beobachtet, gerade umgekehrt: Im Bogeninnern sind die N.-S. im Verhältnis zur H.-S. stärker als im Außensaum.

§ 2. **Die photometrische Meßmethode.** Um die Intensitätsverteilung eines ganzen Spektrums messen zu können, muß der Zusammenhang zwischen Schwärzung und Intensität für jede einzelne Wellenlänge so gegeben sein, daß die Intensität in einem für alle Wellenlängen gleichen Maßstab gemessen wird. Das hat aber, zumal im Ultraviolett, große Schwierigkeiten. Leicht ist es dagegen, den Zusammenhang zwischen Intensität und Schwärzung in einem für jede Wellenlänge beliebig festgelegten Intensitätsmaßstab zu bekommen. Man kann dann die Intensitätsverhältnisse selbst nicht messen, wohl aber die Änderung der Intensitätsverhältnisse, die mit dem Übergang von dem einen in das andere Spektrum verbunden ist. Denn man kann jedenfalls feststellen, daß sich beim Übergang vom Spektrum *A* zum Spektrum *B* die Intensität J_{λ_1} um den Faktor m, die Intensität J_{λ_2} um den Faktor n geändert hat, daß sich also das an sich unbekannte Intensitätsverhältnis $J_{\lambda_1} : J_{\lambda_2}$ beim Übergang von *A* nach *B* um den Faktor m/n verschoben hat. Da außerdem die Empfindlichkeit der benutzten Platten für zwei Bereiche — von 5900 bis 4900 Å und von 4500 bis 4200 Å — aus Aufnahmen bekannt war, die zu einer anderen Arbeit gehörten, so konnte im Sichtbaren in allen wesentlichen Fällen die Intensität der Linien mit genügender Genauigkeit direkt miteinander verglichen werden.

Der Bogen wurde durch das Quarzfenster mit einer Quarzlinse auf den Spalt eines großen Hilgerquarzspektrographen abgebildet, und zwar der Bogen *A* stets so, daß ein Teil des Spaltes vom gelben Licht des inneren Bogens, der andere vom grünen Licht des Bogenmantels bedeckt war. Man konnte so in einer Aufnahme alle

[1]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **11**, 649, 1903.

Intensitätsverschiebungen verfolgen, die der Übergang vom Kern in den Mantel nach sich zog. Fig. 2 zeigt den Intensitätsverlauf in solcher Aufnahme. Bogen *B* wurde mit dem Bogen *A* stets auf die gleiche Platte photographiert, so daß gleiche Entwicklung der zu vergleichenden Aufnahmen gewährleistet war. Auf eine Platte wurden im allgemeinen vier bis fünf Aufnahmen gesetzt. Der Spalt des Spektrographen war $^2/_{10}$ mm breit, um ein bequemes Photometrieren in der Linie zu ermöglichen.

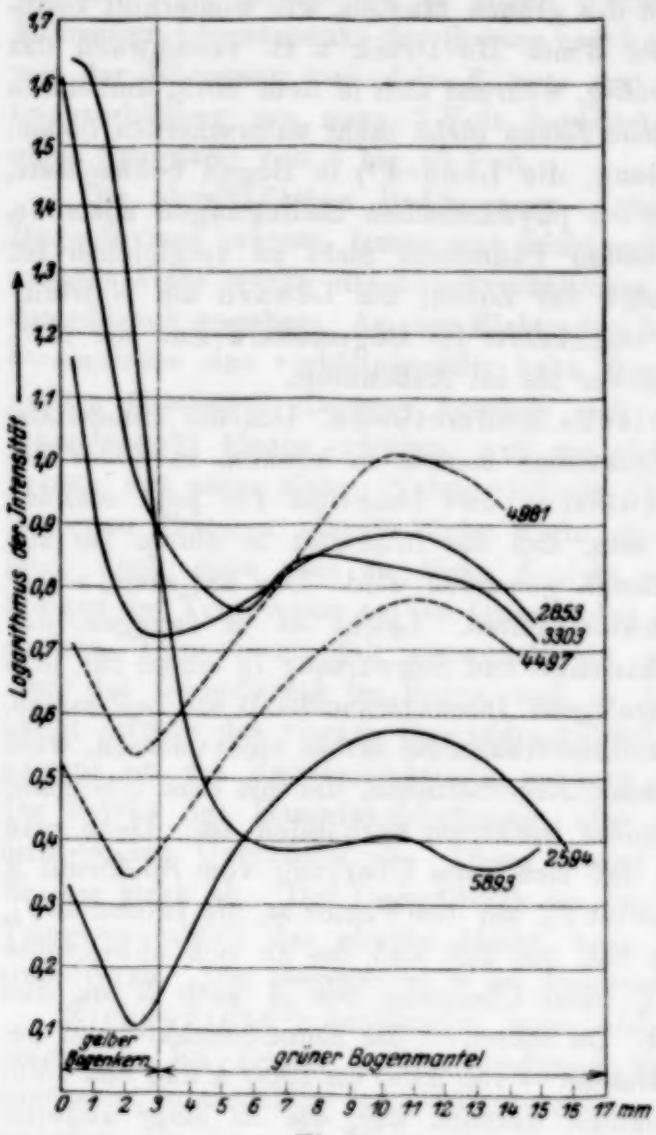


Fig. 2.

Intensitätsverlauf verschiedener Linien beim Übergang vom gelben Kern in den grünen Mantel des Bogens *A*.

——— H.-S.
– – – – I. N.-S.

Es handelte sich bei allen Aufnahmen zum Teil um sehr große Intensitätsunterschiede, so daß bei gewöhnlicher Entwicklung nur ein kleiner Teil der Linien mit einer meßbaren Schwärzung auf der Platte erschien, während alle anderen entweder stark überbelichtet oder unterbelichtet, also jedenfalls für die Messung nicht brauchbar waren. Da es wünschenswert war, möglichst viele Linien in einer Aufnahme meßbar vergleichen zu können, wurde bei den meisten Platten mit dem Neol-Entwickler von der Firma Hauff (Feuerbach) gearbeitet. Bei einer Verdünnung 1:40 und etwa 10 bis 15 Minuten Entwicklungszeit ergab dieser Entwickler eine außerordentlich flache Gradation [1]). Durch ent-

[1]) Den Hinweis auf diese Eigenschaften des Neol-Entwicklers verdanke ich einer Mitteilung des Herrn Dr. Lossen von der Firma Hauff.

sprechende Belichtungszeit ließ sich stets erreichen, daß fast alle Linien mit gut meßbarer Schwärzung auf der Platte erschienen.

Den Zusammenhang zwischen Intensität und Schwärzung erhält man in bekannter Weise durch Drucken von Intensitätsmarken (im folgenden mit I.-M. bezeichnet): Bei stets gleichbleibender Belichtungszeit werden von einer zeitlich konstanten Lichtquelle eine Reihe von Aufnahmen gemacht, bei denen die auf die Platte wirkende Intensität von Aufnahme zu Aufnahme in meßbarer Weise durch irgendwelche Vorrichtungen geändert wird, die in den Strahlengang eingeschaltet sind. Der Zusammenhang zwischen Intensitätslogarithmus und Schwärzung läßt sich dann in einer Kurve darstellen (im folgenden mit S-J-Kurve bezeichnet). Der Maßstab für die Intensität wird für jede Wellenlänge unabhängig dadurch festgelegt, daß die irgend einer bestimmten I.-M. zugeordnete Intensität beliebig festgesetzt wird. Änderung des Maßstabes bei gleicher Wellenlänge würde nur Parallelverschiebung der Kurve in Richtung der $\log J$-Achse bedeuten. Infolge der diesen Kurven eigentümlichen Form sind nur Schwärzungen eines mittleren Bereichs — des sogenannten Bereichs normaler Schwärzung — zur Messung brauchbar. Die Größe dieses Bereichs, gemessen im $\log J$-Maßstab, gibt eine obere Grenze für die Intensitätsverhältnisse, die der Messung noch zugänglich sind. Dieser Bereich ist außerordentlich von der Entwicklung abhängig. Bei gewöhnlicher Entwicklung umfaßt er höchstens etwa Verhältnisse von der Größe 1 : 10 [2]). Bei den teilweise sehr starken Intensitätsverschiebungen, die messend zu verfolgen waren, hätte das nicht annähernd genügt. Bei der Entwicklung mit Neol umspannte der Bereich normaler Schwärzung einen so großen Intensitätsbereich, daß selbst Verhältnisse 1 : 1000 noch der Messung zugänglich gewesen wären.

Die I.-M. wurden ebenfalls mit dem Hilgerspektrographen gedruckt, und zwar stets fünf auf eine Platte, die der gleichen Packung entnommen war wie die Platte mit den Aufnahmen, zu deren Messung die I.-M. dienen sollten. Da sich das zu messende Spektrum vom Gelb bis weit ins Ultraviolett erstreckte, kam als Lichtquelle von genügender Konstanz nur die Quarzquecksilberlampe in Frage. Meßbare Schwächung der Intensität wurde nach dem Vorgang von P. P. Koch [1]) dadurch erreicht, daß in den parallelen Strahlengang des Hilgerspektrographen zwischen Kollimatorlinse und Prisma rechteckige Blenden eingeschaltet wurden, die alle die gleiche Breite (17 mm) hatten, deren Höhe aber zwischen 20 und 2 mm variierte.

---

[1]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **30**, 841, 1909.

Gleichmäßige Lichtausfüllung des Kollimatorobjektivs wurde photographisch geprüft, ebenso durch Aufnahmen direkt hinter der Kameralinse die Ausfüllung der Blenden für einzelne Wellenlängen. Überschneidungen im Ultraviolett durch eine in der Kameralinse liegende Blende nötigten dazu, die Blendenöffnung für verschiedene ultraviolette Linien entsprechend zu korrigieren.

Zwei Schwierigkeiten standen dem Drucken der Intensitätsmarken entgegen. Die Intensität der benutzten Hg-Linien war zum Teil so ungleich, daß selbst Neol-Entwicklung diese Unterschiede nicht ausgleichen konnte. Man bekam bei bestimmter Belichtungszeit und gleichmäßiger Spaltbeleuchtung nur einen Teil der Linien in den Bereich normaler Schwärzung. Zweitens aber war durch die geringe Gradation der Neol-Entwicklung die Möglichkeit gegeben, die großen Intensitätsunterschiede in den Aufnahmen zu messen. Eine Variation der I.-M. im Verhältnis 1:10 nutzte diese Möglichkeit in keiner Weise aus. Größere Variation war aber mit der Blendenmethode nicht zu erreichen, weil die Grenzen für die Blendenöffnung gegeben sind einerseits durch die Objektivgröße, andererseits aber durch die Notwendigkeit, Beugung zu vermeiden. Die Methode wurde deshalb in folgender Weise modifiziert: die Hg-Lampe selbst wurde nicht auf dem Spalt abgebildet, sondern ersetzt durch einen mit weißem Papier überzogenen Zylinder von 2 cm Durchmesser, dessen Achse senkrecht auf der Spaltrichtung und der Kollimatorachse stand, und der nun seinerseits von unten durch die Hg-Lampe beleuchtet wurde. Dieser Zylinder wurde mit Hilfe des von ihm ausgehenden diffusen Lichtes auf dem Spalt abgebildet. Durch entsprechende Stellung der Hg-Lampe und eventuell noch unter Zuhilfenahme eines weiteren Papierschirms war es zu erreichen, daß das Bild der Papierrolle auf dem Spalt einen gleichmäßigen, starken Intensitätsabfall hervorrief, der, da er von der Variation der Intensität durch die Blenden ganz unabhängig war, für alle fünf Intensitätsmarken der gleiche blieb. Eine auf dem Spalt angebrachte Marke ermöglichte es, in den verschiedenen Intensitätsmarken der gleichen Wellenlänge die gleichen Spaltstellen aufeinander zu beziehen. Infolge des starken Schwärzungsabfalls in jeder Intensitätsmarke war es stets möglich, trotz der großen Unterschiede in der Intensität der verwandten Hg-Linien, die Intensitätsmarken für alle Linien in den Bereich normaler Schwärzung zu legen. Weiterhin konnte man aber infolge der doppelten Intensitätsvariation (einerseits des in allen I.-M. gleichen, aber unbekannten Intensitätsabfalls, andererseits der bekannten für alle Punkte einer I.-M. gleichen Schwächung durch die Blenden) die

Kurve Schwärzung—Intensitätslogarithmus nicht nur in einem Intervall, das dem Intensitätsverhältnis 1 : 10 entsprach, sondern für weit größere Bereiche aufnehmen. Die *S-J*-Kurven, die aus zwei verschiedenen Spaltstellen (I und II) gewonnen werden, müssen durch Parallelverschiebung in der log *J*-Achse auseinander hervorgehen, weil sie sich lediglich unterscheiden durch die Einheit, in der die Intensität gemessen wird [1]). Man kann für beide Kurven den Intensitätsmaßstab wieder gleichmachen, indem man durch Parallelverschiebung die Punkte gleicher Schwärzung zur Deckung bringt. Da aber die Schwärzungsbereiche der beiden Kurven sich keineswegs decken, umfaßt die aus zwei Kurven zusammengesetzte neue Kurve einen wesentlich größeren Bereich der normalen Schwärzung, als jede der beiden anderen für sich. Durch sukzessive Anwendung dieses Verfahrens war es möglich, bei entsprechend flacher Gradation die *S-J*-Kurve aufzunehmen über einen Bereich, der sehr viel größere Intensitätsverhältnisse umfaßte, als es die bloße Blendenvariation hätte tun können. Das auf diese Weise maximal noch zu messende Intensitätsverhältnis ist gegeben durch das Produkt der Blendenvariation (in diesem Falle 1 : 10) mit dem konstanten Intensitätsabfall auf dem Spalt. Diese Grenze läßt sich aber noch wesentlich weiter hinausschieben, wenn zufällig mehrere verschieden intensive Linien auf einem Wellenlängenbereich beieinanderliegen, in dem man gleiche Plattenempfindlichkeit voraussetzen darf, wie das z. B. bei Hg 4359 4348 und 4340 der Fall ist.

Da der Intensitätsmaßstab für eine bestimmte Wellenlänge willkürlich festgesetzt wurde, kam es nur auf die Neigung der *S-J*-Kurven im Gebiet normaler Schwärzung an. Durch eine Reihe von Aufnahmen wurde festgestellt, daß diese Kurven im Intervall zwischen 4780 Å und 4040 Å parallel laufen. Die I.-M. für Messungen in diesem Bereich konnten daher mit dem Hg-Triplett bei 435 gedruckt werden. Ebenso liefen die Kurven für 5889, 5688 und 4983 nahezu völlig parallel, so daß mit genügender Genauigkeit hier Hg 5461 verwandt werden konnte. Zur Messung der ultravioletten H.-S. befanden sich stets passende Hg-Linien in genügender Nähe. Es ließ sich übrigens auch hier feststellen, daß sich die Gradation von 3300 bis 2500 nur sehr gering änderte. Stets war die Gradation im Gelb und Grünen am steilsten, im U-V. am flachsten.

[1]) Parallelität dieser Kurven darf auch direkt als Zeichen dafür gelten, daß die Grundlagen, auf denen sich die Methode aufbaut (Blendenausfüllung usw.), richtig erfüllt sind.

Die Platten, auf denen die I.-M. gedruckt wurden, wurden zusammen mit den zugehörigen Spektralplatten im gleichen Bade entwickelt und fixiert.

Um die Intensitätsverschiebungen an verschiedenen Punkten des Bogens studieren zu können, mußte man in Linien verschiedener Wellenlänge, die die Abbildung gleicher Bogenpunkte aufeinander beziehen können, mußte also wissen, um welchen Faktor das Bogenbild in jeder Spektrallinie verzerrt erscheint. Zu diesem Zweck wurden an Stelle des Bogens zwei Metalldrähte, die von der Hg-Lampe beleuchtet wurden, in genau der gleichen Weise auf dem Spalt abgebildet wie vorher der Bogen. Aus dieser Aufnahme ließ sich der Verzerrungsfaktor entnehmen. Nullpunkt für die Messung in der Spektrallinie war stets der Rand des Elektrodengefäßes, der auf allen Aufnahmen mit genügender Schärfe erschien, wenn der Bogen für eine mittlere Wellenlänge scharf auf dem Spalt abgebildet wurde. Um zu kontrollieren, ob die Unschärfe, die ohne Benutzung eines Quarz-Flußspatachromats nicht zu vermeiden war, irgend einen Einfluß hatte, wurden Aufnahmen gemacht, bei denen der Bogen einmal also für etwa 5000 und dann für etwa 2500 scharf abgebildet wurde. Es ließ sich aber irgend ein Einfluß auf die typische Intensitätsverschiebung vom Kern in dem Bogenmantel nicht feststellen.

Als Platten wurden von der Firma Hauff Orthochromatisch, Extrarapid und Ultrarapid benutzt.

Ausgemessen wurden die Platten auf dem Hartmannschen Mikrophotometer des hiesigen Röntgeninstituts. Herrn Professor Glocker habe ich dafür zu danken, daß er mir das Instrument für die Arbeit zur Verfügung stellte.

§ 3. Die Resultate der photometrischen Messung. Nachdem es einmal gelungen war, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Bogenform *A* erschien, und die für die großen Intensitätsunterschiede geeigneten Meßmethoden zu finden, war es nicht schwer, Aufnahmen zu bekommen, die die Intensitätsverteilung fast aller Linien zu messen gestatteten. Denn der Bogen *A* ließ sich 10 bis 15 Min. lang aufrecht erhalten. Schwierig waren dagegen Aufnahmen der Bogenform *B*. Sie brannte überhaupt nur kurze Zeit vor Erlöschen des Bogens und schlug auch dann noch manchmal oft wieder in die Form *A* um, so daß es nur in einigen Fällen gelang, ganz einwandfreie Aufnahme der Bogenform *B* zu bekommen, auf die sicher kein Licht der grünen Aureole gefallen war.

Eine Übersicht über die Intensitätsverteilung sollen die graphischen Darstellungen in Fig. 3 und 6 geben. Wir haben drei Spektraltypen vor uns:

1. Spektrum im Kern des Bogens *A*.
2. Spektrum im Mantel des Bogens *A*.
3. Spektrum des Bogens *B*.

Fig. 3 gibt einen Vergleich zwischen den Spektren im Kern und im Mantel des Bogens *A*, Fig. 6 den Vergleich zwischen Mantelspektrum in *A* und Spektrum des Bogens *B*. Als Abszisse ist jedesmal die Intensität aufgetragen. Die Maßstäbe, mit denen die Intensitäten einer bestimmten Wellenlänge gemessen sind, sind jedesmal bei

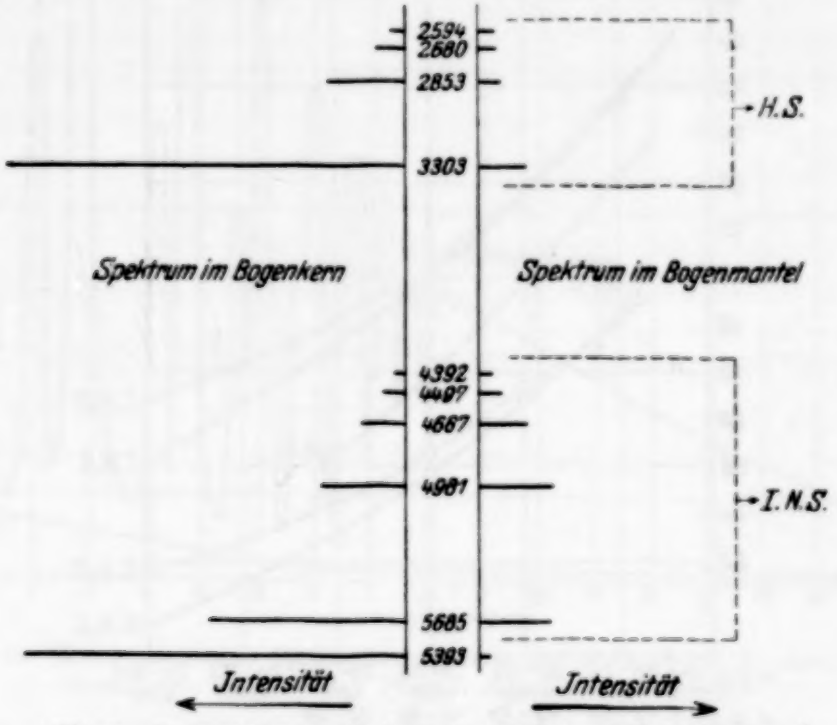


Fig. 3. Intensitätsverschiebung im Spektrum des Bogens *A* (links Spektrum im Kern, rechts Spektrum im Mantel).

den zwei zu vergleichenden Spektren die gleichen. Es ist zwar, weil die Maßstäbe für jede einzelne Wellenlänge schon aus zeichnerischen Gründen mit einer gewissen Willkür festgesetzt werden mußten, nicht möglich, aus dieser Darstellung das Verhältnis zweier Linien verschiedener Wellenlängen zu entnehmen. Wohl aber geben die Darstellungen, eben weil die Maßstäbe für Linien gleicher Wellenlänge gleich sind, ein gutes Bild der Änderung der Intensitätsverhältnisse beim Übergang von einem ins andere Spektrum.

Das Verhältnis zwischen den N.-S. und den Linien der H.-S. liefert den geeigneten Gesichtspunkt für die Charakterisierung der drei Typen.

Beim Bogen *A* (Fig. 3) fällt zunächst ins Auge, daß die *D*-Linien beim Übergang vom Kern in den Mantel im Verhältnis zu den N.-S. so außerordentlich schwach werden. Im Kern sind die *D*-Linien noch doppelt so stark wie das Dublett 5685, im Mantel aber 7- bis 10mal so schwach. Auch für die drei bis vier weiteren Linien der H.-S. verschiebt sich das Intensitätsverhältnis zu den N.-S. im gleichen Sinn, doch nimmt die Größe der Intensitätsverschiebung mit wachsender Gliedzahl schnell ab, so daß von 2594 an das Verhältnis zwischen H.-S. und N.-S. im Kern und Mantel im wesentlichen das gleiche

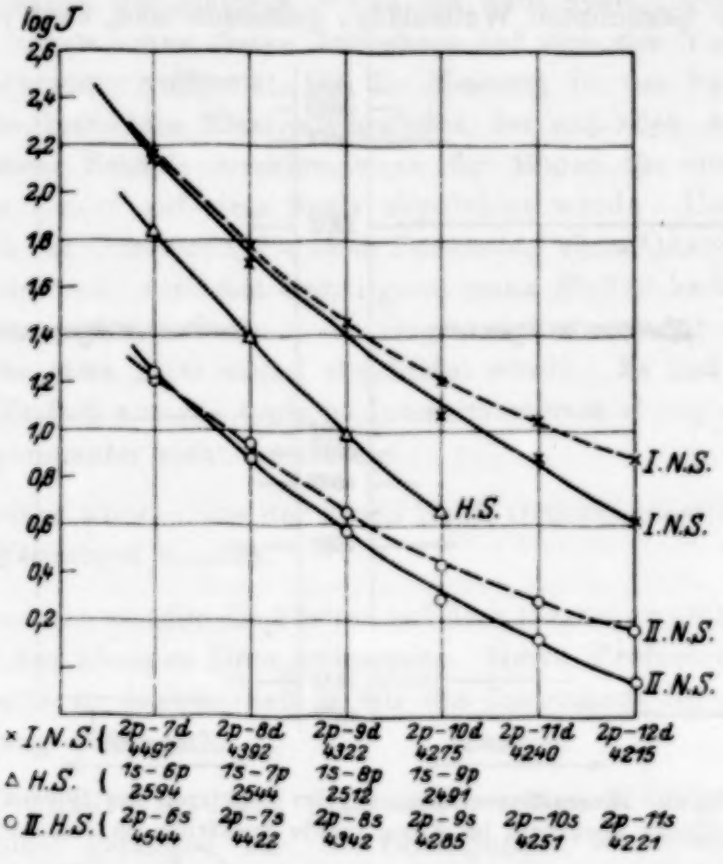


Fig. 4. Intensitätsabfall in den hohen Gliedern der N.-S. und der H.-S. ---- im Kern, —— im Mantel des Bogens *A*.

bleibt. Auch in Fig. 2 zeigt sich dieser Parallelismus zwischen N.-S. und den hohen Gliedern der H.-S. sehr deutlich am Beispiel 4497 und 2594. Von den Linien der N.-S. nimmt im Sichtbaren das Dublett 5685 sehr stark, 4981 kaum merklich an dieser Intensitätsverschiebung teil. Würden wir also die Intensitätsänderung der *D*-Linien nicht, wie oben geschehen, auf 5685, sondern auf irgend eine andere Linie der N.-S. beziehen, so würde sie noch wesentlich größer werden.

Der Serienabfall in der ersten und zweiten N.-S. und der Serienabfall der N.-S. in Kern und Mantel lassen sich miteinander vergleichen, ohne daß man etwas über die Plattenempfindlichkeit weiß. Dagegen läßt sich der Serienabfall der N.-S. mit dem der H.-S. nur über Bereiche vergleichen, in denen man die Plattenempfindlichkeit entweder kennt oder doch weiß, daß sie sich nicht wesentlich ändert. Aus Aufnahmen, die zu anderen Zwecken gemacht waren, konnte die Plattenempfindlichkeit zwischen 4500 Å und 4270 Å entnommen werden. Für den kleinen Bereich zwischen 2590 Å und 2490 Å dürfen wir an-

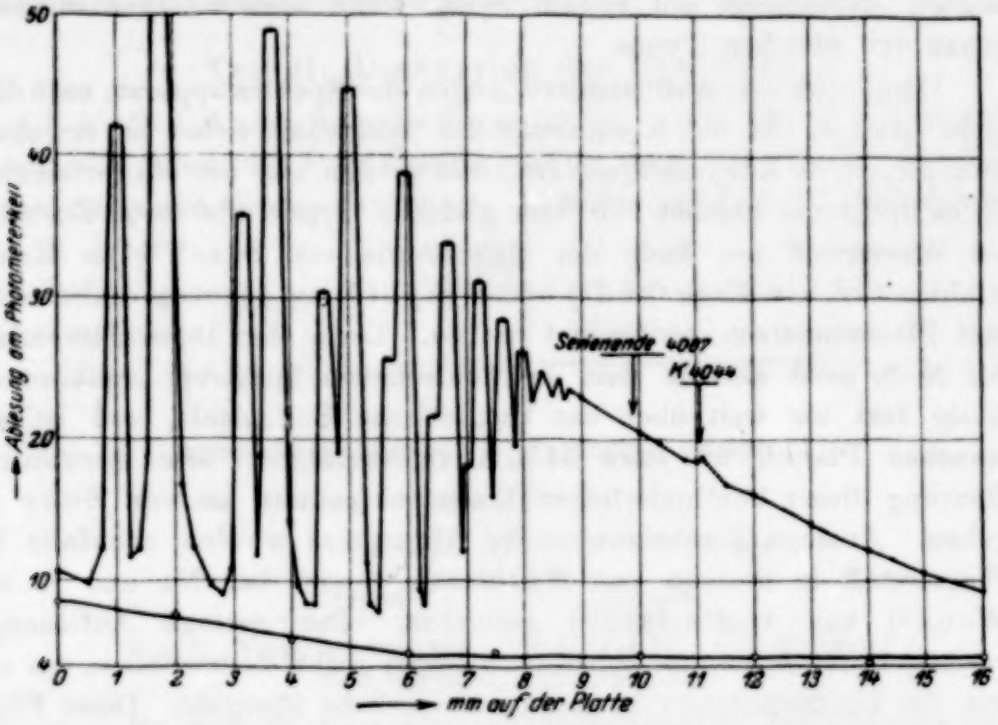


Fig. 5. Kontinuierliches Spektrum am Ende der N.-S. (Spalt $^2/_{10}$ mm). o—o—o—o Schleier der Platte neben der Aufnahme.

nähernd konstante Empfindlichkeit voraussetzen. Es ergeben sich unter dieser Voraussetzung aus allen durchgemessenen Aufnahmen folgende Tatsachen:

1. Der Intensitätsabfall in der ersten und der in der zweiten N.-S. sind an der gleichen Stelle des Bogens im wesentlichen gleich [1]).

2. Wenn man einem p-Niveau stets die s- oder d-Niveaus zuordnet, die über ihm liegen, so ist der Intensitätsabfall von H.-S. und N.-S. in den höheren Gliedern nur wenig voneinander verschieden. Die H.-S. fällt etwas schneller ab als die N.-S.

[1]) Ob der geringe Unterschied, der sich in den Messungen zeigt, wirklich reell ist oder durch photographische Effekte vorgetäuscht wird, bedarf einer Untersuchung mit Apparaten größerer Dispersion.

3. Der Intensitätsabfall der N.-S. ist im Mantel stets größer als im Bogenkern [1]). Eine Darstellung des Serienabfalls im Bogen *A* gibt Fig. 4.

Die Nebenserien gingen sowohl im Kern wie im Mantel schon vor dem theoretischen Ende in ein kontinuierliches Spektrum über. Fig. 5 gibt den Schwärzungsverlauf am Serienende. Die Aufnahme wurde mit breitem Spalt gemacht, um das kontinuierliche Spektrum deutlicher hervortreten zu lassen; die Intensitätsverteilung erscheint dadurch zugunsten des kontinuierlichen Spektrums verfälscht. Im übrigen zeigten Aufnahmen mit engem Spalt, wenn auch weniger intensiv, genau den gleichen Typus.

Obgleich das Auflösungsvermögen des Spektralapparats natürlich nicht genügt, um die Kontinuität des Spektrums sicher zu erweisen, unterliegt es keinem Zweifel, daß es sich hier um ein kontinuierliches Spektrum handelt von dem gleichen Typus, wie es in Emission bei Wasserstoff am Ende der Balmerserie von Stark [2]) an Kanalstrahlen und von Evershed [3]) und Wright [3]) an Sonnenprotuberanzen und Planetennebeln beobachtet wurde. Denn der Intensitätsverlauf der N.-S. setzt sich in dem kontinuierlichen Spektrum vollkommen stetig fort bis weit über das theoretische Serienende, und ist auf manchen Platten bis etwa 3450 Å zu verfolgen. Die theoretische Deutung dieser kontinuierlichen Emissionsspektren ist von Bohr gegeben. Analoge Erscheinungen in Absorption wurden ebenfalls bei Wasserstoff in Sternen von Hartmann [4]) und bei Na und K von Wood [5]) und Holtsmark [6]) gefunden. Das geringe Auflösungsvermögen der Apparatur erlaubte es leider nicht, festzustellen, wo und wie das Linienspektrum in das kontinuierliche übergeht. Diese Frage wird daher nach Beschaffung besserer Mittel Gegenstand einer weiteren Arbeit sein. Es soll dann auch untersucht werden, in welchem Zusammenhang dieses kontinuierliche Spektrum mit dem kontinuierlichen Grund steht, den Lenard u. a. in den Alkalispektren beobachtet haben.

---

[1]) Weil im Bogenkern die hohen Glieder der H.-S. stets schwächer waren als im Mantel, ließ sich die H.-S. im Kern nie so weit verfolgen wie im Mantel. Daher konnte nicht festgestellt werden, ob sich der Intensitätsabfall der hohen Glieder der H.-S. in gleicher Weise ändert wie in der N.-S.

[2]) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 255, 1917.

[3]) Zitiert nach Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren 1923, S. 140.

[4]) J. Hartmann, Phys. ZS. **18**, 429, 1917.

[5]) R. W. Wood, Phil. Mag. **18**, 530, 1909.

[6]) J. Holtsmark, Phys. ZS. **20**, 89, 1919.

Im schroffen Gegensatz zum Bogen *A* steht die Intensitätsverteilung im Bogen *B* (Fig. 6). *D*-Linie [1]) und 3303 sind gegenüber der N.-S. sehr verstärkt. Das Intensitätsverhältnis zwischen 3303 und etwa 4669 hat sich beim Übergang vom Mantel des Bogens *A* in den Bogen *B* um etwa den Faktor 200 verschoben. Auch die nächsten Linien der H.-S. sind gegenüber den N.-S. noch stärker als in *A*, wenn auch nicht so auffallend. Leider lassen die Aufnahmen keine Schlüsse auf den weiteren Verlauf der H.-S. zu. Der Intensitätsabfall der N.-S. weicht, soweit dies die wenigen Messungen erkennen lassen, sicher nicht wesentlich von dem Abfall in *A* ab.

Teil II: Diskussion der Resultate.

§ 4. Die Anregungsbedingungen. Zwei Gruppen von Faktoren bestimmen die Intensitätsverteilung eines Spektrums. Die Faktoren der einen Gruppe sind gegeben durch den Bau der betreffenden

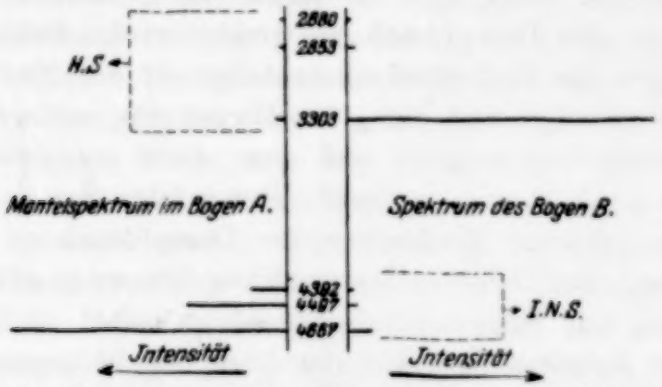


Fig. 6. Vergleich zwischen Mantelspektrum des Bogens *A* und Spektrum des Bogens *B*.

Atome. Es sind die Anregungsfunktionen und Übergangswahrscheinlichkeiten für alle möglichen Kombinationen der verschiedenen Terme. Die andere Gruppe umspannt die Gesamtheit aller physikalischen Bedingungen, unter denen das Atom zum Leuchten gebracht wird, umfaßt also Elektronengeschwindigkeitsverteilung, Stromdichte, Druck usw. Sie soll unter der Bezeichnung „Anregungsbedingungen" zusammengefaßt werden.

Es wird sich im weiteren Verlauf der Arbeit zeigen, daß es zweckmäßig ist, den Begriff der Anregung weiter zu differenzieren. Anregung eines Energieniveaus *T* ist nicht nur durch Hebung eines Elektrons von einem energieärmeren Niveau aus möglich, sondern auch dadurch, daß das Elektron unter Energieabgabe von einem energie-

[1]) Die Grundlagen für die graphische Darstellung wurde einer Ultrarapidplatte entnommen; die *D*-Linien sind daher nicht auf der Platte.

reicheren Niveau auf das Niveau T herabsinkt. Wir wollen im ersten Fall stets von „äußerer", im zweiten Fall von „innerer" Anregung sprechen.

Will man, wie es in dieser Arbeit beabsichtigt ist, aus der Intensitätsverteilung auf Anregungsfunktionen und Übergangswahrscheinlichkeiten schließen, so muß man die Anregungsbedingungen kennen. Diese Anregungsbedingungen müssen aus den experimentellen Bedingungen erschlossen werden, unter denen das betreffende Spektrum emittiert wird.

Die Verhältnisse, die den Bogen A bedingen, sind schon oben kurz charakterisiert: Hoher Dampfdruck in nächster Nähe der Kathode, also im Bogenkern, sehr starker Abfall der Dampfdichte von den inneren nach den äußeren Bogenpartien, und große Stromdichte. Daß der hohe Dampfdruck im Bogeninnern nötig ist, damit sich der grüne Mantel ausbildet, lehrt eine Reihe von Beobachtungen. Am auffälligsten spricht dafür, daß der Bogen in die andere Form B umschlägt, wenn der Dampfdruck zu gering wird. Beim Zünden des Bogens pflegte der Kathodenfleck zunächst auf der Na-Oberfläche zu wandern. Stets zeigte sich der grüne Mantel erst, wenn der Kathodenfleck sich festgebrannt hatte, und zwar dann momentan, wenn die Stromstärke groß genug war, weil jetzt infolge der an dieser Stelle auftretenden größeren Erwärmung der Dampfdruck an der Kathode plötzlich stieg. Bei kleineren Stromstärken dauerte es oft längere Zeit, bis sich der grüne Bogenmantel ausgebildet hatte.

Weitere Anhaltspunkte für die Anregungsbedingungen gibt das Verhalten der D-Linien. Im Kern des Bogens doppelt so stark wie 5685, werden sie im grünen Mantel etwa 7 mal so schwach wie 5685. Da aber die Übergänge $4d \longrightarrow 2p$ nur einen Teil aller Überlegungen darstellen, die auf $2p$ enden, so läßt sich ohne irgend eine Voraussetzung über Anregungsfunktion oder Übergangswahrscheinlichkeiten daraus der Schluß ziehen, daß im Mantel und Kern, soweit es sich um mit Strahlung verbundene Übergänge handelt, Übergänge, die auf $2p$ enden, häufiger sind als solche, die von $2p$ ausgehen. Denn es ist ja $2p \longrightarrow 1s$ der einzige Übergang auf ein tieferes Niveau, der von $2p$ aus möglich ist. Dies Mißverhältnis ist im grünen Mantel sehr viel größer als im Bogenkern.

Daß der Effekt durch Absorption der D-Linien nur vorgetäuscht wird, ist unmöglich: Eine Intensitätsverschiebung gerade dieser Richtung läßt sich bei den gegebenen Verhältnissen nicht durch Absorption deuten. Ebensowenig kann jedenfalls in dem grünen Leuchten, das das Bogengefäß fast völlig ausfüllte, der Absolutwert

des Verhältnisses von N.-S. zur H.-S. durch Absorption wesentlich geändert werden, weil diese Absorption zum Teil in Räumen stattfinden müßte, in denen Dampfdruck und Schichtdicke sicher viel zu klein sind, um merkbare Wirkungen hervorzubringen. Gegen Absorption spricht auch die Tatsache, daß beim Übergang von den inneren in die äußeren Bogenpartien die Abnahme der absoluten Intensität in den *D*-Linien stets parallel läuft mit starker Zunahme der Absolutintensität in den N.-S. Daß der dicke Natriumbelag auf den Wänden des Bogengefäßes für die Erscheinung belanglos ist, konnte mehrfach bei frisch in Gebrauch genommenen Gefäßen festgestellt werden. Auch Stöße zweiter Art sind für die Schwächung der *D*-Linien nicht verantwortlich zu machen. Stöße zweiter Art zwischen Atomen gleicher Art sind bisher nicht beobachtet. Es erscheint nach allen Erfahrungen, die über den Energieaustausch bei Stößen zwischen angeregten und unangeregten Atomen vorliegen, sehr zweifelhaft, ob Stöße zwischen angeregten und unangeregten Na-Atomen überhaupt mit der Umwandlung der gesamten Anregungsenergie in kinetische Energie enden. Und auch dann müßte gerade in den ganzen Dampfdichten die Wirkung dieser Stöße so groß sein, daß sie in keiner Weise mit den Erfahrungen in Einklang zu bringen wäre, die bisher mit Schwächung der Emission durch Stöße zweiter Art gemacht sind [1]). Zur Deutung der Verhältnisse führt vielmehr ein anderer Weg: Daß stufenweise Ionisation im Bogen eine wesentliche Rolle spielen kann, darf nach den Beobachtungen an niedervoltigen Bögen wohl kaum mehr bezweifelt werden. Die verhältnismäßig große Stromdichte im Bogen *A* muß das Zustandekommen stufenweiser Ionisation noch besonders begünstigen. Auch der Umstand, daß es noch eine Bogenform *B* gibt, deren Bogenspannung nur um etwa 2 Volt gegen *A* differiert, darf wohl als Anzeichen für stufenweise Ionisation aufgefaßt werden, wenn man sich die Bogenspannung nach dem Vorbilde Schülers [2]) aus einzelnen Anregungsstufen aufgebaut denkt. Wo wir aber stufenweise Ionisation voraussetzen dürfen, müssen wir auch stufenweise Anregung annehmen. Das aber führt sofort zum Verständnis der anormalen Intensitätsverteilung: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Atom im $2p$-Zustand wieder angeregt wird, ehe es zur Ausstrahlung von $1s - 2p$ kommt, ist eben im Kern und im Mantel verhältnismäßig groß. Man muß sogar annehmen, daß sie im Mantel sehr viel größer

[1]) G. Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.
[2]) H. Schüler, ebenda **14**, 32, 1923.

ist als im Kern. Es scheint also, daß der $2p$-Zustand infolge geringerer Störungen in dem dünnen Dampf eine größere Lebensdauer hat, als in dem dichten Dampf des Bogeninnern. Jedenfalls folgt aber aus dieser Deutung für das Mißverhältnis zwischen D-Linien und N.-S., daß Anregungen von $2p$ aus gegenüber Anregungen von $1s$ aus im Bogenmantel eine sehr viel größere Rolle spielen als im Bogenkern.

Wesentlich ist jetzt noch die Frage, wodurch die Anregung der Natriumterme bewirkt wird. Anregung von $1s$ und $2p$ aus kann durch Elektronenstoß und Fluoreszenz betätigt werden. Bei den großen Stromdichten und der außerordentlichen Intensität der Erscheinung ist sicher anzunehmen, daß die Anregung durch Elektronenstoß bei weitem die größte Rolle spielt. Anregung durch Fluoreszenz kann bei der kleinen Dampfdichte nur eine geringe Rolle spielen, und kommt höchstens für den $2p$-Term in Frage. Dagegen zeigt das kontinuierliche Spektrum am Ende der N.-S., daß auch Rekombination an der Anregung der Terme beteiligt ist.

Die Emission in diesem kontinuierlichen Spektrum entspricht nach den Vorstellungen von Bohr der Vereinigung eines ionisierten Na-Atoms mit einem freien Elektron zu einem neutralen Na-Atom im $2p$-Zustand. Für den $2p$-Zustand ist somit Anregung durch Rekombination sichergestellt, wenn man auch aus der geringen Intensität des kontinuierlichen Spektrums schließen darf, daß sie keine große Rolle spielt. Jedenfalls wird man aber auch für die anderen Terme mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß sie zum Teil durch Rekombination angeregt werden. Für den $1s$-Term würde diese Anregung in einem kontinuierlichen Spektrum am Ende der H.-S. zum Ausdruck kommen. Die H.-S. war jedoch höchstens bis 2476 zu erhalten. Ob mangelnde Empfindlichkeit der Platte oder relativ schwache Intensität der H.-S. daran schuld sind, läßt sich beim Fehlen jeglicher Empfindlichkeitsmessungen in diesem Spektralgebiet nicht mit Sicherheit feststellen.

§ 5. Folgerungen aus Intensitätsverteilung und Anregungsbedingungen. Durch Ableitung der Anregungsbedingungen für die verschiedenen Spektraltypen ist die Grundlage gewonnen, auf der man Schlüsse über die Anregung der Terme aufbauen kann. Zur besseren Übersicht seien die Anregungsbedingungen im Bogen A noch einmal kurz zusammengefaßt:

Äußere Anregung wird im wesentlichen durch Elektronenstoß betätigt. Rekombinationen sind in geringerem Maße ebenfalls an der Anregung beteiligt. Anregung durch Fluoreszenz kann keine

wesentliche Rolle spielen. Sowohl im Bogenkern wie im Bogenmantel spielen neben der Anregung von $1s$ aus auch solche von $2p$ aus eine wesentliche Rolle, und zwar im Bogenmantel in viel höherem Maße als im Bogenkern.

Wie ein Vergleich mit den Versuchsresultaten (etwa an Hand von Fig. 3) lehrt, führte diese Verschiebung der Anregungsbedingungen dazu, daß die Anregung der ersten Terme der H.-S. relativ zur Anregung der N.-S. stark zurücktritt. Diese Beobachtung legt es nahe, die Intensitätsverschiebungen, die beim Übergang vom Kern in den Bogenmantel stattfinden, aus dem Gesichtspunkt heraus zu deuten, daß auch Anregung durch Elektronenstoß dem gleichen Auswahlprinzip für die azimutale Quantenzahl gehorcht, dem auch die Emissionsvorgänge unterworfen sind. Um zu zeigen, in wie weitem Maße eine solche Deutung möglich ist, sei zunächst klargestellt, wie bei Elektronenstoßanregung von $2p$ und $1s$ aus die Intensitätsverteilung eines Spektrums bei Gültigkeit des Auswahlprinzips aussehen müßte.

Das azimutale Auswahlprinzip würde fordern, daß durch Elektronenstoß von $1s$ aus nur p-Terme, von $2p$ aus nur s- und d-Terme angeregt würden. Bei alleiniger Anregung von $1s$ aus werden die s- und d-Terme nur durch innere Anregung besetzt, also durch Übergang des Elektrons von einem p-Term auf einen niedrigen s- oder d-Term. Wenn aber, wie es beim Bogen A der Fall ist, außer der Anregung von $1s$ auch Anregung von $2p$ aus an der äußeren Anregung der Atome beteiligt ist, so wird die Anregung der s- und d-Terme gegen die Anregung der p-Terme stärker in den Vordergrund treten. Unter Wirkung des Auswahlprinzips müssen sich dann ganz typische Verhältnisse herausbilden. Die Voltgeschwindigkeit, die nötig ist, um p-Terme anzuregen, ist — eben infolge des Auswahlprinzips — annähernd um die Resonanzspannung größer als die Anregungsenergie für einen s- oder d-Term, der mit dem entsprechenden p-Term etwa auf gleicher Höhe liegt. Es werden infolgedessen Elektronen, deren Energie zur Anregung der hohen p-Terme ausreicht, im Bogen stets sehr viel seltener sein als Elektronen, die einen gleich hohen s- oder d-Term anregen können. Hat man daher unter irgendwelchen Bedingungen sowohl Anregung vom $1s$- wie vom $2p$-Term, so müßten bei Geltung des Auswahlprinzips die hohen p-Terme im allgemeinen fast ausschließlich durch innere Anregung, also durch Übergang des Elektrons von einem s- oder d-Term auf einen tiefer gelegenen p-Term angeregt werden. Bei den unteren p-Termen wird diese innere Anregung in um so stärkerem Maße durch Elektronenstoßanregung von $1s$ aus überdeckt, je größer der Anteil der $1s$-Anregungen an der Gesamt-

anregung ist. Ist dieser Anteil sehr stark, so kann im Gegensatz zu den Verhältnissen, die bei den hohen Seriengliedern herrschen, die innere Anregung der untersten N.-S-Terme, wie sie von den unteren p-Termen aus möglich ist, von gleicher Größenordnung oder auch größer werden, wie die direkte Elektronenstoßanregung von $2p$ aus.

Fig. 7.
Zur Veranschaulichung der Anregungsverhältnisse bei Elektronenstoßanregung von $1s$ und $2p$ aus. (Der Übersichtlichkeit halber ist nur ein kleiner Teil der möglichen Kombinationen eingetragen.)
→ äußere Anregung
⇢ innere Anregung

Da die Anregung der hohen Terme der H.-S., wie eben begründet wurde, bei Voraussetzung des Auswahlprinzips zum überwiegenden Teil durch innere Anregung von s- und d-Termen zustande kommen wird, so wird das Intensitätsverhältnis zwischen H.-S. und N.-S. bei entsprechenden Gliedern hoher Ordnungszahl weitgehend davon unabhängig sein, ob Anregung von $1s$ oder von $2p$ in stärkerem Maße an der Gesamtanregung beteiligt ist. Ganz anders verhalten sich die unteren Glieder der H.-S. Je größer nämlich der Anteil der $2p$-Anregungen ist, desto geringer ist bei den unteren Termen die Überlagerung der inneren Anregung durch direkte Elektronenstoßanregung, um so flacher wird der Intensitätsabfall in den ersten Gliedern der H.-S. werden, um so mehr wird sich also auch ihr Intensitätsverhältnis zu den hohen Gliedern der N.-S. zugunsten letzterer verschieben. Auch die untersten Glieder der N.-S. werden dann in sehr viel geringerem Maße durch Elektronenübergänge aus den niederen p-Termen angeregt, auch sie werden somit im Verhältnis zu den höheren Gliedern schwächer. Fig. 7 soll diese Verhältnisse veranschaulichen.

Aus einer Reihe von Tatsachen ist weiter oben der Schluß gezogen, daß im Bogen A Anregung sowohl von $1s$ als auch von $2p$ aus an der Gesamtanregung beteiligt ist, und daß im Mantel der Anteil der $2p$-Anregungen jedenfalls sehr viel größer ist als im Bogenkern. Die Intensitätsverschiebungen, die mit dem Übergang vom Kern in den Mantel verbunden sind, entsprechen nun vollkommen den Verhältnissen, die man bei Gültigkeit des Auswahlprinzips zu erwarten hat:

Das Intensitätsverhältnis etwa zwischen 4669 ($2p - 6d$) und 3303 ($1s - 3p$) verschiebt sich beim Übergang vom Kern in den Mantel um den Faktor 10, bei $1s - 4p$ beträgt der gleiche Faktor nur noch 3, bei $1s - 5p$ nur noch 2. Ordnet man den höheren Gliedern der H.-S. die Linien der N.-S. zu, deren Ausgangsterm gerade über dem entsprechenden p-Term liegt, so sieht man, daß das Verhältnis von $1s - 6p$ (2594) zu $2p - 7d$ (4500) und ebenfalls das Verhältnis $1s - 7p$ (2543) zu $2p - 8d$ (4394) sich beim Übergang vom Kern in den Mantel überhaupt nicht mehr ändert. Auch Serienabfall in den hohen Gliedern der H.-S. unterscheidet sich jedenfalls nur wenig von dem der N.-S., wenn man wieder den Termen der H.-S. die gleichhoch gelegenen Terme der N.-S. zuordnet. Wie ebenfalls zu erwarten, ist $2p - 4d$ im Verhältnis zu den höheren Linien der N.-S. im Kern wesentlich stärker als im Mantel, weil der $4d$-Term durch Übergänge von den im Kern verhältnismäßig sehr viel stärker angeregten Termen $4p$ und $5p$ gespeist werden kann. Auch 4983 zeigt eine naturgemäß sehr viel schwächere Verschiebung in gleicher Richtung. Es stellt sich also genau die Intensitätsverschiebung ein, die nach Annahme des Auswahlprinzips zu erwarten ist.

Daß es gelang, im Bogen *A* die typischen Unterschiede der Anregungsbedingungen zwischen Kern und Mantel festzulegen, lag an besonders günstigen Umständen. Beim Vergleich zwischen den Bogen *A* und *B* gelingt das nicht mehr in dem Maße, daß man auf dieser Grundlage aus der Intensitätsverteilung sichere Schlüsse auf Anregungsvorgänge ziehen könnte. Würde man jedoch umgekehrt von den Ergebnissen ausgehen, die man am Bogen *A* gewonnen hat, so müßte man aus der Intensitätsverteilung von *B* schließen, daß im Bogen *B* Anregungen von $2p$ aus eine noch weit geringere Rolle spielen wie im Kern vom Bogen *A*. Das würde übereinstimmen mit der Beobachtung, daß die Spannung am Bogen beim Übergang von *A* nach *B* um etwa 2 Volt steigt. Weitergehende Folgerungen lassen sich jedoch auf dieser unsicheren Basis zunächst nicht aufbauen.

In diesem Zusammenhang ist es von großem Interesse, eine Arbeit von Rupp[1]) zum Vergleich heranzuziehen, die sich ebenfalls mit der Anregung der Alkaliatome beschäftigt. Rupp untersucht an Kanalstrahlen den Ladungszustand der Alkaliatome vor und nach der Anregung. Die Resultate von Rupp dürfen im Sinne der Bohrschen Theorie wohl folgendermaßen gedeutet werden:

---

[1]) E. Rupp, Ann. d. Phys. **73**, 1, 1924.

Unter den von Rupp benutzten experimentellen Bedingungen wird die H.-S. durch Anregung des neutralen Atoms, die N.-S. aber durch Rekombination zwischen ionisiertem Atom und Elektron angeregt.

Diese Resultate lassen sich mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit völlig in Einklang bringen, denn Anregung von $2p$ aus ist bei den Anregungsbedingungen, unter denen Rupp arbeitete (sehr geringe Stromdichte), außerordentlich unwahrscheinlich. Innere Anregung der sichtbaren N.-S.-Linien kann nur von den höheren p-Termen aus betätigt werden und wird, wenn überhaupt vorhanden, stets sehr schwach sein. So bleibt als dritte Möglichkeit Anregung durch Rekombination, über deren Stärke sich a priori nichts aussagen läßt. Rupps Arbeit zeigt, daß sie vorhanden ist, und zwar merkwürdigerweise nur für die Terme der N.-S., nicht für die p-Terme. Aus dem kontinuierlichen Spektrum, das sich stets in meinen Aufnahmen der N.-S. anschließt, läßt sich jedoch mit Sicherheit schließen, daß auch $2p$ durch Rekombination angeregt werden kann. Will man mit dem Ruppschen Resultat in Einklang bleiben, so ist weiter zu folgern, daß Rekombinationsanregung von $2p$ jedenfalls wesentlich schwächer ist als Rekombinationsanregung der s- und d-Terme. Man hat also, worauf oben schon hingewiesen wurde, sicher damit zu rechnen, daß die Terme der N.-S. zum Teil durch Rekombinationen angeregt werden. Die Gründe, die dazu zwangen, den überwiegenden Teil der Anregung der Elektronenstoßanregung zuzuschreiben, und die Überlegungen, die sich darauf aufbauten, werden dadurch nicht berührt.

Es ist im vorhergehenden gezeigt, daß sowohl die Messungen von Rupp als auch meine eigenen Beobachtungen mit der Annahme eines Auswahlprinzips für die Elektronenstoßanregung verträglich sind. Zu untersuchen ist jetzt, inwieweit ein solches Auswahlprinzip mit Notwendigkeit aus ihnen gefolgert werden kann.

Zu diesem Zweck soll der Begriff des Auswahlprinzips zunächst einmal auf eine etwas breitere Basis gestellt werden. Die Formulierung des Problems als Frage nach der Gültigkeit oder Nichtgültigkeit des Auswahlprinzips ist zwar zur ersten Orientierung günstig, paßt sich aber dem eigentlichen Problem schlecht an, denn sie erlaubt nur qualitative Aussagen über die gesuchten Gesetze. Obgleich diese Arbeit nicht über qualitative Ergebnisse hinausführte, wird sich auch hier schon zeigen, daß der Begriff, auf den sich die Fragestellung beziehen sollte, der Begriff der Anregungsfunktion ist, den Seeliger[1])

[1]) R. Seeliger, Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919.

zuerst allgemein formuliert und den Verfasser[1]) später im Sinne der Quantentheorie präzisiert hat, denn nur er erlaubte, alle Ergebnisse quantitativ zu formulieren. Jeder beliebigen Termkombination ist eine Anregungsfunktion zugeordnet. Strenge Gültigkeit des Auswahlprinzips für die azimutale Quantenzahl ist dann identisch mit der Behauptung, daß die Anregungsfunktion Null ist für Termkombinationen, deren azimutale Quanten gleich sind oder sich um mehr als eins unterscheiden. Man kann nun allgemeiner fragen, ob ein strenges Auswahlprinzip mit Notwendigkeit aus den Resultaten folgt, oder ob für die Abhängigkeit der Anregungsfunktion von den Azimutalquanten der beiden ihr zugeordneten Terme überhaupt noch eine andere Form möglich ist, die mit den Versuchsergebnissen im Einklang steht. Wenn man nur die Aussagen über die Anregungsfunktion ins Auge faßt, die sich mit Notwendigkeit aus den Resultaten dieser Arbeit ergeben, ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Anregungsfunktion und Azimutalquanten keineswegs das scharfumrissene Bild, wie es die Forderung eines strengen Auswahlprinzips darstellt. Es umfassen vielmehr die Möglichkeiten zur Deutung der Versuchsergebnisse einen wesentlich weiteren Kreis. Die Folgerungen, zu deren Annahme die Resultate zwingen, lassen sich etwa so zusammenfassen:

1. Das Verhältnis zwischen den Anregungsfunktionen[2]), die zu Termen entweder der H.-S. oder der N.-S. gehören, verschiebt sich stark zugunsten der N.-S., wenn die Anregung statt von $1s$ von $2p$ aus erfolgt. Aus der Arbeit von Rupp läßt sich diese Aussage weiter dahin ergänzen, daß Anregungen der N.-S. von $1s$ aus, wenn überhaupt möglich, so doch sicher sehr viel unwahrscheinlicher sind als Anregung der p-Terme. Wäre dem nicht so, so müßte in der Rupp-schen Anordnung für jede N.-S.-Linie neben dem abgelenkten Strahl ein unabgelenkter auftreten[3]). Sichere Schlüsse lassen sich also nur ziehen auf eine Art gemildertes Auswahlprinzip, auf eine deutliche Bevorzugung der durch das strenge Auswahlprinzig erlaubten Übergänge. Inwieweit sich diese an Na gefundenen Resultate verallgemeinern lassen, läßt sich erst durch weitere Untersuchungen feststellen.

---

[1]) H. Bartels, ZS. f. Phys. **20**, 398, 1924.

[2]) Strenggenommen dürfte man hier nicht von dem Verhältnis der Anregungsfunktionen sprechen, sondern müßte statt dessen ein Integral einführen, dessen Integrant durch Anregungsfunktion und Elektronengeschwindigkeitsverteilung gegeben ist. Siehe H. Bartels, ZS. f. Phys. **20**, 401, 1924.

[3]) Nur bei $2p - 5d$ bei Na wurde keine Ablenkung beobachtet. Da Rupp auf diese Anomalie nicht eingeht, darf man wohl annehmen, daß in diesem Falle die Sicherheit der Beobachtung (okular) nicht so groß ist, daß man ihr Bedeutung beizulegen hätte.

2. Die hohen Glieder der H.-S. werden bei den im Bogen *A* obwaltenden Verhältnissen nicht von $1s$ aus angeregt, denn sonst dürfte das Verhältnis zwischen den hohen Gliedern der H.-S. und N.-S. beim Übergang vom Kern in den Bogenmantel nicht gleich bleiben. Ein zwingender Beweis dafür, daß die Anregung dieser Glieder durch innere Anregung von hohen *s*- oder *d*-Termen aus erfolgt, kann aus den Versuchsresultaten nicht erbracht werden. Dazu fehlt vor allem die Möglichkeit, die Intensität der N.-S. und H.-S. streng miteinander zu vergleichen.

Aber die Wahrscheinlichkeit, daß der Anregungsvorgang tatsächlich so verläuft, ist in diesem Falle sehr groß. Wir haben keinen Grund, daran zu zweifeln, daß Übergänge zwischen benachbarten Termen höherer Quantenzahl vorkommen. Denn diese Übergänge sind, soweit die mit ihnen verbundene Strahlung ins zugängliche Ultrarot fällt, gerade bei dem Alkali fast alle beobachtet. Und deshalb fallen die Punkte, die weiter oben für die Deutung sprachen, doppelt ins Gewicht. Ferner dürfte, wenn auch ein exakter Intensitätsvergleich zwischen H.-S. und N.-S. infolge der Unkenntnis der Plattenempfindlichkeit nicht möglich ist, doch wohl sicher sein, daß die hohen Glieder der H.-S. sehr viel weniger intensiv sind als die entsprechenden Glieder der N.-S. Während nämlich schon nach $^3/_4$ Minuten Belichtung die ganze N.-S. mit anschließendem kontinuierlichen Spektrum in gut meßbarer Schwärzung auf die Platte kam, erschien die H.-S. erst nach 12 bis 15 Minuten bis zum Glied $1s - 9p$ und auch dieses nur mit kaum meßbarer Schwärzung. Bei der außerordentlich geringen Gradation sind solche Unterschiede kaum noch als Empfindlichkeitsänderung der Platte zu deuten. Denn die wesentliche Empfindlichkeitsabnahme der Platte setzt erst hinter 2400 ein.

Auf allen Platten zeigte sich eine Erscheinung, die, obwohl sie mit der Annahme eines Auswahlprinzips in keiner Weise im Widerspruch steht, jedenfalls auch nicht durch diese Annahme gedeutet werden kann. Abfall sowohl der I. wie der II. N.-S. war im Kern stets etwas flacher als im Bogenmantel, und zwar setzte diese Verschiedenheit im Abfall stets bei der Linie 4500 ein. Diese Variation des Intensitätsabfalls soll insbesondere für die hohen Glieder und für die Übergangszone ins kontinuierliche Spektrum ebenfalls eingehend untersucht werden, wenn bessere Mittel zur Beobachtung dieser Übergangszone zur Verfügung stehen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Regener dafür danken, daß er mir die Mittel des Institute für die Arbeit zur Verfügung

stellte. Die Bogengefäße wurden aus Mitteln der Notgemeinschaft (Japan-Ausschuß) angeschafft.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Natriumvakuumbogen beschrieben, der in zwei verschiedenen Bogenformen, *A* und *B*, brennt. Bogen *A* zeigt eine auffällige Zoneneinteilung.

Das Innere (der „Bogenkern") zeigt *D*-Linien und Linien der N.-S. in etwa gleicher Intensität und leuchtet daher gelb. Die äußere Zone dagegen leuchtet tiefgrün, weil dort die *D*-Linien hinter der Intensität der N.-S. vollkommen zurücktreten. Im Bogen *B* verschieben sich die Verhältnisse in weit größerem Maße zugunsten der *D*-Linien.

2. Es wird eine Modifikation der von P. P. Koch eingeführten photometrischen Methode angegeben, die gestattet, auch sehr große Intensitätsverhältnisse ohne Zuhilfenahme des Schwarzschildschen Gesetzes zu messen.

3. Es werden mit Hilfe dieses Verfahrens die Intensitätsverschiebungen, die im Bogen *A* beim Übergang vom Bogenkern in den Bogenmantel und ferner beim Übergang vom Bogen *A* zum Bogen *B* stattfinden, quantitativ verfolgt und im einzelnen beschrieben.

4. Es wird aus den Resultaten dieser Messung geschlossen, daß die nach dem azimutalen Auswahlprinzip erlaubten Übergänge auch bei der Elektronenstoßanregung zum mindesten stark bevorzugt werden.

5. Es wird ein kontinuierliches Spektrum am Ende der N.-S. beschrieben, das den gleichen Charakter hat wie das kontinuierliche Spektrum am Ende der Balmerserie und daher ebenfalls nach Bohr durch Anlagerung freier Elektronen an das ionisierte Atom zu deuten ist.

Stuttgart, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, 2. Juni 1924.

Autorenregister.

Altenburger, K. s. Blau.

Bartels, Hans. Das Spektrum des Natriumvakuumbogens. S. 378.

Blau, M. und Altenburger, K. Über eine Methode zur Bestimmung des Streukoeffizienten und des reinen Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen. S. 200.

Blüh, Otto. Die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen. S. 220.

Brenneke, Rudolf. Die Verdienste Leonhard Eulers um den Potentialbegriff. S. 42.

Chariton, J. und Semenoff, N. Über die kritische Temperatur bei der Kondensation von Metalldämpfen. S. 287.

Coster, D. Über die Absorptionsspektren im Röntgengebiet. S. 83.

Deodhar, D. B. Über das Leuchten der Vakuumröhren in der Nähe eines Funkeninduktors. S. 338.

Feussner, Otto. Bohrsche Atomtheorie und elektrische Leitfähigkeit. S. 215.

Försterling, K. Über eine Erweiterung der Adiabatenhypothese. S. 258.

Franck, J. Zur Frage nach der Ionisierungsspannung positiver Ionen. S. 312.

Frenkel, J. Beitrag zur elektrischen Theorie der festen Körper. S. 1.

Gaviola, E. und Pringsheim, Peter. Über die Polarisation der Natrium-Resonanzstrahlung in magnetischen Feldern 367.

Gieseler, Hilde und Grotrian, Walter. Zur Struktur des Eisenspektrums. S. 165.

— — Die Absorptionsspektren von Vanadium, Titan und Scandium. S. 342.

Gleich, G. v. Zur Kritik der Relativitätstheorie vom mathematisch-physikalischen Standpunkt aus. S. 230.

Gonell, H. W. Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. III. S. 118.

Grotrian, Walter s. Gieseler.

Gudris, N. und Kulikowa, L. Die Verdampfung kleiner Wassertropfen. S. 121.

Hassel, O. und Mark, H. Über die Kristallstruktur des Graphits. S. 317.

Heisenberg, W. Bemerkung zu einer Arbeit von F. v. Wiśniewski: „Zur Theorie des Heliums". S. 175.

—, s. Landé.

Hoffmann, G. Über die Messung schwacher Radioaktivitäten und über die Radioaktivität der Alkalien und einiger anderer Substanzen. S. 177.

Jazyna, Witold. Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme c_v, der inneren Energie U und der Zustandsgleichung der Körper auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. S. 133.

Käppler, Gerhard s. Weigert.

Kulikowa, L. s. Gudris.

Kussmann, Albrecht. Bestimmung der Konstanten σ des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes. S. 58.

Landé, A. Die absoluten Intervalle der optischen Dubletts und Tripletts. S. 46.

— u. Heisenberg, W. Termstruktur der Multipletts höherer Stufe. S. 279.

Lenz, W. Einige korrespondenzmäßige Betrachtungen. S. 299.

Lindau, P. Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden. S. 247.

Mark, H. s. Hassel.

Obreimow, I. und Schubnikow, L. Eine Methode zur Herstellung einkristallischer Metalle. S. 31.

Oldenberg, Otto. Über Elementarvorgänge bei Ausstrahlung der Jodbanden. S. 136.

Petrikaln, A. Über die Chemilumineszenz der Millonschen Base. S. 292.

Pringsheim, Peter s. Gaviola.

Schay, Géza. Zur Quantentheorie der einatomigen idealen Gase. S. 37.

Schrödinger, Erwin. Bemerkungen zu zwei Arbeiten des Herrn Elemér Császár über Strahlungstheorie und spezifische Wärmen. S. 173.

Schubnikow, L. s. Obreimow.

Semenoff, N. s. Chariton.

Simon, Franz u. Simson, Clara v. Die Kristallstruktur des Argons. S. 160.

Simson, Clara von s. Simon.

Smekal, Adolf. Zur Quantentheorie der radioaktiven Zerfallsvorgänge. S. 265.

Weigert, Fritz und Käppler, Gerhard. Polarisierte Fluoreszenz in Farbstofflösungen. S. 99.

Register für Band 21 bis 25.

Altenburger, K. s. Blau, M. **25**, 200.

Anderson, Wilhelm. Über die Ursache der großen Geschwindigkeiten der Protuberanzen **22**, 322.

Andrade, E. N. da C. Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herren H. Mark, M. Polanyi, E. Schmid: „Vorgänge bei der Dehnung von Zinkkristallen" **22**, 343.

— Bemerkung zu einer Arbeit von Herrn Herbert Schönborn: „Über die Beweglichkeit radioaktiver Ionen in der Bunsenflamme" **22**, 345.

Baeyer, O. v. und Kutzner, W. Versuche mit der Glimmlampe als Zählkammer **21**, 46.

Bartels, Hans. Das Spektrum des Natriumvakuumbogens **25**, 378.

Becker, A. Über die Präzisionsmessung der Radiumemanation **21**, 304.

Becker, K. Das Raumgitter des Triphenylmethans **24**, 65.

Bingel, J. Über lichtelektrische Wirkung in Steinsalzkristallen **21**, 229.

Blau, M. und Altenburger, K. Über eine Methode zur Bestimmung der Streukoeffizienten und des reinen Absorptionskoeffizienten von Röntgenstrahlen **25**, 200.

Blüh, Otto. Die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen **25**, 220.

Bodócs, Stephan. Der neue „Hyperbelsatz" der geometrischen Optik **23**, 69.

Bohr, N., Kramers, H. A. u. Slater, J. C. Über die Quantentheorie der Strahlung **24**, 69.

Bokowski, Adalbert. Über die Energiekomponenten in Hilberts Theorie der Materie **21**, 299.

Born, M. u. Heisenberg, W. Über den Einfluß der Deformierbarkeit der Ionen auf optische und chemische Konstanten. I. **23**, 388.

Bothe, W. Über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen **23**, 214.

— Die Unterscheidung von Radium, Mesothor und Radiothor durch Gammastrahlenmessung **24**, 10.

Bräuer, Ernst Wasa. Zur Axiomatik der Physik **21**, 138.

Bratke, E. Über die Waetzmannsche Interferenzmethode zur Untersuchung optischer Systeme. I. **21**, 9. II. **23**, 239.

— Interferenzmethode zur Bestimmung von Brennweiten optischer Systeme **21**, 120.

Braunbek, Werner. Kraft und Feld an der Kathode einer elektrischen Glimmentladung **21**, 204.

Brenneke, Rudolf. Die Verdienste Leonhard Eulers um den Potentialbegriff **25**, 42.

Brester, C. J. Kristallsymmetrie und Reststrahlen **24**, 324.

Brezina, O. s. Gerlach, Walther. **22**, 215.

Bruggencate, P. ten. Über Reste einer Spiralstruktur in Sternhaufen **24**, 48.

Burger, H. C. s. Ornstein, L. S. **21**, 358; **24**, 41.

— und Dorgelo, H. B. Beziehung zwischen inneren Quantenzahlen und Intensitäten von Mehrfachlinien **23**, 258.

Butkow, K. Über die Berechnung der Aberrationen dritter Ordnung auf Grund der im Twymanschen

Interferometer beobachteten Interferenzbilder **22**, 384.

Carrelli, Antonio. Über das Tyndallphänomen **24**, 37.

Chariton, J. und Semenoff, N. Über die kritische Temperatur bei der Kondensation von Metalldämpfen **25**, 287.

Coster, D. Über die Absorptionsspektren im Röntgengebiet **25**, 83.

Deodhar, D. B. Über das Leuchten der Vakuumröhren in der Nähe eines Funkeninduktors **25**, 338.

— G. B. Über die Änderungen des Torsionsmoduls eines Eurekadrahtes durch Ziehen **21**, 247.

Dolejšek, V. Bemerkungen über die *N*-Serie der X-Spektren **21**, 111.

— Berichtigung. S. 264.

Dorfmann, Jakob. Magnetonenzahlen und Atombau **23**, 286.

Dorgelo, H. B. Die Intensität mehrfacher Spektrallinien **22**, 170.

— s. Burger, H. C. **23**, 258.

Dümpelmann, R. u. Hein, W. Beiträge zur Kenntnis des lichtelektrischen Effektes **22**, 368.

Eggert, J. und Noddack, W. Berichtigung zu der Arbeit: „Zur Prüfung des Äquivalentgesetzes an Trockenplatten" **21**, 264.

Emden, R. Über Strahlungsgleichgewicht **23**, 176.

Fajans, K. und Joos, G. Molrefraktion von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur **23**, 1.

Farwig, K. Zur Frage des normalen und selektiven Photoeffekts der Alkalimetalle **21**, 38.

Fehrle, Karl. Über die quantitative Beziehung der sprungweisen Änderung der Atome und der harmonischen Komponenten ihrer Massenänderung. II. **21**, 219.

Feussner, Otto. Über die Veränderung des Temperaturkoeffizienten von reinem Platin bei mechanischer Beanspruchung **21**, 163.

— Bohrsche Atomtheorie und elektrische Leitfähigkeit **25**, 215.

Försterling, K. Über eine Erweiterung der Adiabatenhypothese **25**, 253.

Franck, J. Zur Frage nach der Ionisierungsspannung positiver Ionen **25**, 312.

Frenkel, J. Beitrag zur elektrischen Theorie der festen Körper **25**, 1.

Fricke, H. Eine Bemerkung zu J. Petzoldts „Postulat der absoluten und relativen Welt" **23**, 267.

Friedmann, A. Über die Möglichkeit einer Welt mit konstanter negativer Krümmung des Raumes **21**, 326.

Fürth, Reinhold. Eine neue Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten guter Leiter **22**, 98.

Fues, E. Eine spektroskopische Bestätigung der Bohrschen Besetzungszahlen bei Cäsium **21**, 265.

Gans, Richard. Bemerkungen und Zusätze zu meiner Arbeit „Das Tyndallphänomen in Flüssigkeiten" **22**, 44.

Gaviola, E. u. Pringsheim, Peter. Über den Einfluß der Konzentration auf die Polarisation der Fluoreszenz von Farbstofflösungen **24**, 24.

— — Über die Polarisation der Natrium-Resonanzstrahlung in magnetischen Feldern **25**, 367.

Geiger, H. u. Werner, A. Die Zahl der von Radium ausgesandten α-Teilchen. I. Teil. Szintillationszählungen **21**, 187.

Geppert, Harald. Die adiabatische Transformation der Keplerellipse in die harmonische Ellipse **24**, 208.

Gerlach, Walther und Brezina, O. Eine neue Methode zur direkten Messung des Intensitätsverhältnisses von Mehrfachlinien **22**, 215.

— und Madelung, E. Untersuchungen an Radiometern. III. Notiz zur Radiometertheorie von E. Einstein **21**, 254.

Gieseler, Hilde. Das Bogenspektrum des Chroms **22**, 228.

— und Grotrian, Walter. Die Absorptionsspektren von Chrom- und Eisendampf **22**, 245.

— — Zur Struktur des Eisenspektrums **25**, 165.

— — Die Absorptionsspektren von Vanadium, Titan und Scandium **25**, 342.

Glagolewa-Arkadiewa, A. Eine neue Strahlungsquelle der kurzen elektromagnetischen Wellen von ultrahertzscher Frequenz **24**, 153.

Gleich, G. v. Zur Kritik der Relativitätstheorie vom mathematisch-physikalischen Standpunkte aus **25**, 230.

Glocker, R. und Kaupp, E. Über die Faserstruktur elektrolytischer Metallniederschläge **24**, 121.

Goldstein, E. Über den Dunkelraum an der Kathode induzierter Entladungen **21**, 252.

Gonell, H. W. Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. III. **25**, 118.

Gossmann, O. Über die Emission von positiven Ionen durch heiße Salze **22**, 273.

Grebe, L. Über den Energieverbrauch bei der Ionisation der Luft durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge **24**, 264.

Greinacher, H. Über die akustische Beobachtung und galvanometrische Registrierung von Elementarstrahlen und Einzelionen **23**, 361.

— Über die Beseitigung der Wechselstromparasiten bei Gleichstrom-Verstärkerröhren **23**, 379.

Grimm, H. G. und Herzfeld, K. F. Berichtigung zu der Arbeit: Die chemische Valenz der Metalle als Energiefrage **22**, 126.

Gross, R., Koref, F. und Moers, K. Über die beim Anätzen krummflächiger und hohler Metallkristalle auftretenden Körperformen **22**, 317.

Grotrian, Walter s. Gieseler, Hilde. **22**, 245; **25**, 165, 342.

Gruner, P. Geometrische Darstellungen der speziellen Relativitätstheorie, insbesondere des elektromagnetischen Feldes bewegter Körper **21**, 366.

Gudden, B. und Pohl, R. Über elektrische Leitfähigkeit bei Anregung und Lichtemission von Phosphoren **21**, 1.

Gudris, N. und Kulikowa, L. Die Verdampfung kleiner Wassertropfen **25**, 121.

Günther-Schulze, A. Die Berechnung des normalen Kathodenfalles in Gasgemischen **21**, 50.

Günther-Schulze, A. Der Normalgradient von Gasen und Gasgemischen bei der selbständigen Entladung **22**, 70.

— Die Energieverteilung an der Kathode der Glimmentladung. (Nachtrag.) **23**, 334.

— Normaler Kathodenfall der Glimmentladung und Ablösearbeit der Elektronen **24**, 52.

— Die Wirkung eines transversalen Magnetfeldes an der Kathode der Glimmentladung **24**, 140.

Haberland, Eva. Über Linsenfehler für schiefe Büschel. Eine Erweiterung der Waetzmann-Bratkeschen Interferenzmethode **24**, 285.

Halpern, Otto. Über das Wärmegleichgewicht zwischen Hohlraumstrahlung und Quantenatomen **21**, 151.

Hanemann, H. s. Schulz, H. **22**, 222.

Hassel, O. und Mark, H. Über die Struktur des Wismuts **23**, 269.

— — Über die Kristallstruktur des Graphits **25**, 317.

Heckmann, Gustav. Zur Gittertheorie des Flußspats **22**, 347.

— Elastizitätskonstanten und Gittertheorie **23**, 47.

Heegner, Kurt. Über das Auftreten von Schwebungen bei rückgekoppelten Schwingungen. III. **24**, 366.

Hein, W. s. Dümpelmann, R. **22**, 368.

Heisenberg, W. Bemerkung zu einer Arbeit von F. v. Wiśniewski: „Zur Theorie des Heliums“ **25**, 175.

— s. Born, M. **23**, 388.

— s. Landé, A. **25**, 279.

Henning, F. und Heuse, W. Darstellung der Temperaturskale zwischen 0 und -193^0 durch das Platinwiderstandsthermometer **23**, 95.

— — Eine neue Bestimmung der normalen Siedepunkte von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff **23**, 105.

Hermann, Carl. Zu der Bemerkung von J. Beckenkamp über die Kristallisation von chlorsaurem Natrium und Steinsalz **22**, 416.

Hertz, G. Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß. I. **22**, 18.

Herzfeld, K. F. Versuch einer quantenhaften Deutung der Dispersion **23**, 341.

— s. Grimm, H. G. **22**, 126.

Hess, Victor F. und Lawson, Robert W. Die Zahl der von Radium ausgesendeten α-Teilchen **24**, 402.

Heuse, W. s. Henning, F. **23**, 95, 105.

Hiecke, Richard. Der Einfluß der Gravitation auf das Licht vom Standpunkt der Ätherheorie **24**, 117.

Hiller, W. und Regener, E. Über die Funkenverzögerung **23**, 129.

Hnatek, Adolf. Die Beleuchtung einer Fläche durch einen Spektroskopspalt **22**, 186.

Hoeltzenbein, Friedrich. Die Methode von H. F. Weber zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Salzlösungen **24**, 1.

Hoffmann, G. Über die Messung schwacher Radioaktivitäten und über die Radioaktivität der Alkalien und einiger anderer Substanzen **25**, 177.

Holborn, L. und Otto, J. Über die Isothermen einiger Gase bis 400^0 und ihre Bedeutung für das Gasthermometer **23**, 77.

Hoppe, Edm. Prioritätsfragen **22**, 397.

Hund, Friedrich. Rydbergkorrektionen und Radien der Atomrümpfe **22**, 405.

Inge, Lydia u. Walther, Alexander. Zur Methodik der Messungen der kritischen Spannungen **24**, 400.

Jazyna, Witold. Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der spezifischen Wärme c_v, der inneren Energie U und der Zustandsgleichung der Körper auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik **25**, 133.

Joffé, A., Kirpitschewa †, M. W. u. Lewitzky, M. A. Deformation und Festigkeit der Kristalle **22**, 286.

John, Charles E. St. Zur Gravitationsverschiebung im Sonnenspektrum **21**, 159.

Joos, G. s. Fajans, K. **23**, 1.

Käppler, Gerhard s. Weigert, Fritz **25**, 99.

Kaupp, E. s. Glocker, R. **24**, 121.

Kienle, Hans. Berichtigung zu der Arbeit: Die Absorption des Lichtes und die Grenze des Sternsystems **21**, 264.

Kirpitschewa †, M. W. s. Joffé, A. **22**, 286.

Klein, Oskar. Über die gleichzeitige Wirkung von gekreuzten homogenen elektrischen und magnetischen Feldern auf das Wasserstoffatom. I. **22**, 109.

Kondratjeff, V. und Semenoff, N. Ionisation von Salzdämpfen **22**, 1.

Kopfermann, H. Über sensibilisierte Fluoreszenz von Blei- und Wismutdampf **21**, 316.

Kopff, A. Über die Absorption im Weltenraum. II. **23**, 411.

Koref, F. s. Gross, R. **22**, 317.

Kornfeld, H. Die Berechnung elektrostatischer Potentiale und der Energie von Dipol- und Quadrupolgittern **22**, 27.

Kossel, W. Bemerkung zur scheinbaren selektiven Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallen **23**, 278.

Kramers, H. A. s. Bohr, N. **24**, 69.

Kratzer, A. Die Terme der (C + H)-Banden **23**, 298.

Kulikowa, L. s. Gudris, N. **25**, 121.

Kussmann, Albrecht. Bestimmung der Konstante σ des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes **25**, 58.

Kutzner, Walther. Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz in Anwendung auf die radioaktive Strahlung des Poloniums **21**, 281.

— Über die Geigersche Zählkammer **23**, 117.

— s. Baeyer, O. v. **21**, 46.

Lanczos, Kornel. Über eine stationäre Kosmologie im Sinne der Einsteinschen Gravitationstheorie **21**, 73.

Landé, A. Das Wesen der relativistischen Röntgendubletts **24**, 88.

— Die absoluten Intervalle der optischen Dubletts und Tripletts **25**, 46.

— und Heisenberg, W. Termstruktur der Multipletts höherer Stufe **25**, 279.

Laporte, Otto. Die Struktur des Eisenspektrums **23**, 135.

La Rosa, M. Addiert sich die Geschwindigkeit des Lichtes zu derjenigen der Lichtquelle? Dafür sprechende Beweise aus den Phänomenen der „veränderlichen Sterne“ **21**, 333.
Lawson, Robert W. s. Hess, Victor F. **24**, 402.
Lax, E. und Pirani, M. Über Lichtstrahlung und Gesamtstrahlung des Wolframs **22**, 275.
Leiss, Carl. Autokollimations-Monochromator mit Wellenlängentrommel für das sichtbare und das U.-V.-Gebiet von 200 mμ bis 800 mμ **21**, 60.
— Neuer Universal-Funkenapparat **23**, 333.
Lenz, W. Über den Bewegungsverlauf und die Quantenzustände der gestörten Keplerbewegung **24**, 197.
— Einige korrespondenzmäßige Betrachtungen **25**, 299.
Lewitzky, M. A. s. Joffé, A. **22**, 286.
Lindau, P. Über den Bau der zweiten positiven Gruppe der Stickstoffbanden **25**, 247.
Lorenser, E. s. Ludewig, P. **21**, 258; **22**, 178.
Ludewig, P. und Lorenser, E. Über die Verwendbarkeit von Radium- und Urannormallösungen für Emanationsmessungen. II. **21**, 258.
— — Untersuchung der Grubenluft in den Schneeberger Gruben auf den Gehalt an Radiumemanation **22**, 178.
Lukirsky, P. Über weiche Röntgenstrahlen **22**, 351.
Madelung, E. s. Gerlach, Walther **21**, 254.
Mark, H. s. Hassel, O. **23**, 269; **25**, 317.
— und Polanyi, M. Zur Gitterstruktur des weißen Zinns **22**, 200.
— und Weissenberg, K. Zum Raumgitter des Triphenylmethans **24**, 68.
Mecke, R. Beiträge zur Deutung der Quantentheorie **21**, 26.
— Zur Quantenatomistik **21**, 223.
Meissner, Otto. Der Ostwaldsche Farbdoppelkegel **21**, 68.
Meitner, Lise. Über eine notwendige Folgerung aus dem Comptoneffekt und ihre Bestätigung **22**, 334.
Meyer, E. H. L. Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution bei organischen Flüssigkeiten **24**, 148.
Moers, K. s. Gross, R. **22**, 317.
Noddack, W. s. Eggert, J. **21**, 264.
Nordheim, L. Die Berechnung höherer Näherungen zufällig entarteter Systeme **21**, 242.
Obreimow, I. und Schubnikow, L. Eine Methode zur Herstellung einkristalliger Metalle **25**, 31.
Oldenberg, Otto. Über Elementarvorgänge bei Ausstrahlung der Jodbanden **25**, 136.
Ornstein, L. S. und Burger, H. C. Zusammenwirken von Lichtquanten und Plancksches Gesetz **21**, 358.
— — Strahlungsgesetz und Intensität von Mehrfachlinien **24**, 41.
Ott, Heinrich. Das Gitter des Aluminiumnitrids (AlN) **22**, 201.
Otto, J. s. Holborn, L. **23**, 77.
Pauli jr., W. Bemerkungen zu den Arbeiten „Die Dimension der Einsteinschen Lichtquanten“ und „Zur Dynamik des Stoßes zwischen einem Lichtquant und einem Elektron“ von L. S. Ornstein und H. C. Burger **22**, 261.
Petrikaln, A. Über die Chemilumineszenz und die Energieumwandlungen bei der Oxydation des Phosphors **22**, 119.
— Über die Chemilumineszenz des Jodids der Millonschen Base **25**, 292.
Petzoldt, J. Postulat der absoluten und relativen Welt **21**, 143.
Pirani, M. s. Lax, E. **22**, 275.
Pohl, R. Vorführung ungedämpfter elektrischer Schwingungen kleiner Frequenz **22**, 303.
— s. Gudden, B. **21**, 1.
Pokrowski, G. J. s. Woronkoff, G. P. **21**, 332.
Polanyi, M. s. Mark, H. **22**, 200.
— Schiebold, E., Weissenberg, K. Über die Entwicklung des Drehkristallverfahrens **23**, 337.
Pringsheim, Peter. Über die Polarisation der Resonanzstrahlung von Dämpfen **23**, 324.
— s. Gaviola, E. **24**, 24; **25**, 367.
Raschevsky, N. v. Bemerkung über das positive Ergebnis des Michelsonschen Versuches und die Relativitätstheorie **22**, 401.
Regener, E. s. Hiller, W. **23**, 129.

Reichenbächer, Ernst. Die Eichinvarianz des Wirkungsintegrals und die Gestalt der Feldgleichungen in der Weylschen Theorie **22**, 157.

Rudberg, Erik. Die photochemische Spaltung von Monochlor- und Monobromessigsäure und das Einsteinsche Gesetz **24**, 247.

Schaefer, Cl. u. Wilmsen, K. Über die elektrischen und magnetischen Eigenschwingungen dielektrischer und metallischer Kugeln **24**, 345.

Schay, Géza. Zur Quantentheorie der einatomigen idealen Gase **25**, 37.

Schiebold, E. s. Polanyi, M. **23**, 337.

Schmick, Hans. Zur Theorie der anomalen Beweglichkeit elektrolytischer Ionen **24**, 56.

Schmid, E. Bemerkungen über die plastische Deformation von Kristallen **22**, 328.

Schmidt, Hermann. Eine Anmerkung zur Strahlungspyrometrie **23**, 225.

Schönborn, Herbert. Über die elektrische Leitfähigkeit und Umwandlungspunkte von Gläsern **22**, 305.

Schrödinger, Erwin. Bemerkungen zu zwei Arbeiten des Herrn Elemér Császár über Strahlungstheorie und spezifische Wärmen **25**, 173.

Schubnikow, L. s. Obreimow, I. **25**, 31.

Schulz, H. u. Hanemann, H. Über das optische Verhalten von Metalloberflächen **22**, 222.

Semenoff, N. s. Chariton, J. **25**, 287.

— s. Kondratjeff, V. **22**, 1.

Senftleben, H. A. Zur Grundlegung der „Quantentheorie". I. **22**, 127.

Siedentopf, H. Über Einstellung des Okularabstandes am binokularen Mikroskop **21**, 178.

Simon, Franz u. Simson, Clara v. Die Kristallstruktur des Chlorwasserstoffs **21**, 168.

— — Die Kristallstruktur des Argons **25**, 160.

Simson, Clara v. s. Simon, Franz. **21**, 168; **25**, 160.

Skobelzyn, D. Über eine Art der Sekundärstrahlung der γ-Strahlen **24**, 393.

Slater, J. C. s. Bohr, N. **24**, 69.

Smekal, Adolf. Zur Quantentheorie der radioaktiven Zerfallsvorgänge **25**, 265.

Stäblein, F. Berichtigung zu der Arbeit: Über den Einfluß des gebundenen Kohlenstoffs usw. **22**, 346.

Steubing, Walter und Toussaint, Mia. Die Veränderlichkeit des Stickstoffbandenspektrums durch Edelgase **21**, 128.

Strum, L. Versuch einer Hypothese zur Deutung der letzten Resultate des Michelsonschen Versuches **24**, 20.

Syrkin, J. K. Absolute Entropie und chemische Konstanten mehratomiger Gase **24**, 355.

Szegvari, A. Über ultramikroskopische Untersuchungen bei einseitiger Beleuchtung. Der ultramikroskopische Mie-Effekt **21**, 348.

Székely, Angelika. Über die Art des Elektrizitätsüberganges zwischen Metallen, die sich lose berühren **22**, 51.

Tartakowsky, P. Zur Theorie der Bandenspektra **24**, 98.

Terenin, A. Über eine photographische Methode im Ultrarot **23**, 294.

Thomas, W. Näherungsweise Berechnung der Bahnen und Übergangswahrscheinlichkeiten des Serienelektrons im Natriumatom **24**, 169.

Toussaint, Mia s. Steubing, Walter. **21**, 128.

Walther, Alexander s. Inge, Lydia. **24**, 400.

Warburg, E. Über die Bildung von Jodwasserstoff durch stille Entladungen **21**, 372.

Wawilow, S. J. Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen **22**, 266.

Weber, Sophus. Über die durch strömende Gase transportierte Energie und eine von Martin Knudsen entdeckte thermische Erscheinung **24**, 267.

Weigert, Fritz und Käppler, Gerhard. Polarisierte Fluoreszenz in Farbstofflösungen **25**, 99.

Weissenberg, K. Ein neues Röntgengoniometer **23**, 229.

Weissenberg, K. s. Mark, H. **24**, 68.
— s. Polanyi, M. **23**, 337.
Wentzel, Gregor. Zur Quantenoptik **22**, 193.
Werner, A. s. Geiger, H. **21**, 187.
Wessel, Walter. Über ein Feld inhomogener Strahlung **21**, 63.
Wiedemann, Eilhard. Zur Geschichte des Kompasses und zu dem Inhalt eines Gefäßes in verschiedenen Abständen vom Erdmittelpunkt **24**, 166.
Wilmsen, K. s. Schaefer, Cl. **24**, 345.
Woronkoff, G. P. und Pokrowski, G. J. Berichtigung zu der Arbeit: Über die selektive Reflexion des Lichtes an diffus reflektierenden Körpern **21**, 332.
Worthing, A. G. Das spektrale Emissionsvermögen und der Schmelzpunkt des Wolframs **22**, 9.